ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 59.

DER GANZEN REIHE 364. BAND.

KURATORIUM:
M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

LEIPZIG, 1919.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

BERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Anon. Fund
9.E.S.
3.00

WITHDRAWN
from
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY

Inhalt.

Vierte Folge. Band 59.

Neuntes Heft. Seite

1. Erich Rumpf. Über die Polarisation in der Geisslerentladung 1
2. Walter Dällenbach. Hamiltonsches Prinzip der elektromagnetischen Grundgleichungen im Innern ponderabler Materie 23
3. Karl Stuchtey. Untersonnen und Lichtsäulen an Sonne und Mond 33
4. Manne Siegbahn. Röntgenspektroskopische Präzisionsmessungen. (Erste Mitteilung.) 56
5. Alfred Schulze. Dampfspannungen von Benzol-Toluol-Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur 73
6. Wilhelm Heuse. Die spezifische Wärme von Argon und einigen mehratomigen Gasen 86
7. C. Christiansen. Elektrizitätserregung beim Zerspritzen von Flüssigkeiten (Balloelektrizität) 95

Ausgegeben am 13. Juni 1919.

Zehntes Heft.

1. H. Weyl. Eine neue Erweiterung der Relativitätstheorie . . 101
2. Ernst Sedström. Peltierwärme samt thermischer und elektrischer Leitfähigkeit einiger festen metallischen Lösungen . 134
3. L. Holborn. Über die Abhängigkeit des Widerstandes reiner Metalle von der Temperatur 145
4. M. Ritter. Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes, die Druckverschiebung und die Verbreiterung von Serienlinien 170

Seite

5. H. Weyl. Bemerkung über die axialsymmetrischen Lösungen der Einsteinschen Gravitationsgleichungen 185
6. R. v. Hirsch. Über das Leuchten der H-Kanalstrahlen . . 189

Ausgegeben am 20. Juni 1919.

Elftes Heft.

1. Kurt Bennewitz. Über den Verdampfungsvorgang . . . 193
2. O. Stern und M. Volmer. Sind die Abweichungen der Atomgewichte von der Ganzzahligkeit durch Isotopie erklärbar? . 225
3. Fritz Banneitz. Messung der Dielektrizitätskonstanten von Mischkörpern mit Hilfe einer Resonanzmethode für Kapazitätsmessungen 239
4. C. Christiansen. Elektrizitätserregung beim Zerspritzen von Flüssigkeiten (Balloelektrizität) 280

Ausgegeben am 4. Juli 1919.

Zwölftes Heft.

1. Franz Tank. Über Serienspektren nach dem Bohrschen Modell 293
2. F. Himstedt. Über die absolute elektrooptische Verzögerung und Beschleunigung bei der elektrischen Doppelbrechung. (Zweite Mitteilung.) 332
3. Reinhold Dieterle. Magnetische Messungen an Eisen-Vanadium-Legierungen mit Hilfe eines hochempfindlichen astatischen Torsionsmagnetometers 343

Ausgegeben am 25. Juli 1919.

Dreizehntes Heft.

1. R. Bär. Über eine Methode zur Bestimmung der Dichte von mikroskopischen und ultramikroskopischen Partikeln; ein Beitrag zur Frage nach der Existenz des Elektrons 393
2. Reinhold Fürth. Zur Beweglichkeitsbestimmung aus der Brownschen Bewegung an einem Einzelteilchen. I. 409
3. E. Schreiber. Über elektrometrische Untersuchungen . . . 425
4. H. Seemann. Eine fokussierende röntgenspektroskopische Anordnung für Kristallpulver 455
5. M. v. Laue. Über die Wirkungsweise der Verstärkerröhren . 465

Ausgegeben am 5. August 1919.

Vierzehntes Heft.

Seite

1. Marie Anna Schirmann. Dispersion und Polychroïsmus des polarisierten Lichtes, das von Einzelteilchen von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes abgebeugt wird . . . 493
2. Ludwig Hopf. Zur Theorie der Turbulenz 538
3. Clemens Schaefer und Martha Schubert. Die Rolle des Kristallwassers und die Struktur der Alaune. (Antwort an Hrn. L. Vegard) 583

Ausgegeben am 22. August 1919.

Fünfzehntes Heft.

1. R. Seeliger und E. Pommerrenig. Über die Lichtemission im Kathodendunkelraum und im Glimmlichtsaum 589
2. R. Seeliger. Die Anregungsfunktion einer Spektrallinie . . 613
3. Karl F. Herzfeld. Zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten in Gasen 635
4. E. Gumlich. Über die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten permanenter Magnete von deren Gestalt 668

Ausgegeben am 4. September 1919.

Sechzehntes Heft.

1. Albert Wigand. Die vertikale Verteilung der Kondensationskerne in der freien Atmosphäre 689
2. Roland Eötvös. Experimenteller Nachweis der Schwereänderung, die ein auf normal geformter Erdoberfläche in östlicher oder westlicher Richtung bewegter Körper durch diese Bewegung erleidet 743
3. Hans Riegger. Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen 758

Ausgegeben am 19. September 1919.

1919. № 9.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 59.

1. *Über die Polarisation in der Geisslerentladung; von Erich Rumpf.*

Einleitung.

Die Frage, ob an Elektroden in ionisierten Gasen Polarisationserscheinungen ähnlich wie in elektrolytischen Flüssigkeiten auftreten, ist im Laufe der Jahre häufig und mit wechselndem Erfolg behandelt worden. Heute scheint Polarisation in ionisierten Gasen überall nachgewiesen zu sein außer in der Geisslerentladung, mit der sich diese Untersuchung beschäftigen soll.

Als erster hat wohl A. Schuster[1]) die Frage angeschnitten. Er hat den schon von Hittorf aufgestellten Satz, daß im Geisslerrohr Querströme selbst von geringen elektromotorischen Kräften unterhalten werden können, auch für beliebig kleine Bruchteile eines Leclanchéelementes bestätigt gefunden, wobei eine Grenze nur durch die Empfindlichkeit seines Galvanometers gezogen war. Daraus wurde geschlossen, daß eine durch Polarisation hervorgerufene elektromotorische Gegenkraft an Querelektroden im Geisslerrohr nicht auftrete.

Zur gleichen Anschauung wurde durch ähnliche Versuche fast gleichzeitig S. Arrhenius[2]) geführt. Wie Schuster studiert Arrhenius den Verlauf von Querströmen an Stellen eines Geisslerrohres, die von der Entladung nicht unmittelbar berührt werden, und findet, daß diese Ströme (i) der Gleichung

$$e = a + bi + ci^2 + \ldots$$

genügen, worin e die außen angelegte Spannung bedeutet, und zwar dann, wenn a gleich Null gesetzt wird. Danach schließt auch Arrhenius, daß im Geisslerrohr auf eine solche Weise eine durch Polarisation der Elektroden hervorgerufene elektromotorische Gegenkraft nicht zu erkennen ist. Bemerkenswert ist, daß dadurch Arrhenius doch nicht an seiner

1) A. Schuster, Proc. of. Roy. Soc. 42. p. 371. 1887.
2) S. Arrhenius, Wied. Ann. 32. p. 545. 1887.

Überzeugung irre wurde, daß sich im Geisslerrohr ein der Elektrolyse ähnlicher Vorgang abspiele, „denn dies ist der Tatsache analog, daß man in galvanischen Ketten oft die Wasserstoffpolarisation durch oxydierende Mittel entfernt. Natürlich muß man bei den Ionen der Gase eine noch viel größere Beweglichkeit als bei den Ionen des geschmolzenen $HgCl_2$ voraussetzen und dies erklärt den scheinbaren Widerspruch. Clark hat aber nachgewiesen, daß wirkliche Elektrolyte, wie $HgCl_2$ und HgJ_2 in geschmolzenem Zustande unter Umständen scheinbar metallisch leiten, weil die Zersetzungsprodukte durch ihre größere Beweglichkeit sich gleich wieder vereinigen."

In einer anschließenden Arbeit stellt Arrhenius[1]) fest, daß das Kontaktpotential zwischen einer Zink- und einer Platinsonde, die in einem der Entladung nicht ausgesetzten Teile eines mit verdünnter Luft gefüllten Geisslerrohres angebracht waren, mit der Zeit abnehme, und stellt dies in Parallele mit der Abnahme des Stromes eines inkonstanten Elementes. Nach den heutigen Anschauungen dürfte vielleicht die von Arrhenius gefundene Erscheinung mit der lichtelektrischen Ermüdung zusammenhängen.

Nach einer anderen Methode gelang es A. Schuster[2]) in einer späteren Arbeit eine der elektrolytischen Polarisation ähnliche elektromotorische Gegenkraft unmittelbar zu beobachten, und zwar bei Entladungen in Kohlenwasserstoffgasen, während er in Wasserstoff, Luft und Sauerstoff keine derartige Erscheinung wahrnehmen konnte. Leider ist die ausführliche Veröffentlichung nur schwer zugänglich, weshalb mir nur der Bericht in den Beiblättern zur Verfügung stand: „Mit Platinelektroden und einer Säule von 10—20 Elementen erhält man einen meßbaren Strom und bei der Öffnung desselben und Verbindung der Elektroden mit einem Galvanometer oder Elektrometer eine elektromotorische Kraft der Polarisation von 5 Volt, welche ähnlich abfällt wie beim Wasser. Die Metalle der Elektroden sind von großem Einfluß. Kupfer und Eisen zeigen die Wirkung nicht, Magnesium eine elektromotorische Kraft bis zu 35 Volt für ein einzelnes Element nach langem Durchgang

1) S. Arrhenius, Wied. Ann. 33. p. 638. 1888.

2) A. Schuster, Lum. él. 46. p. 371. 1892 (Brit. Assoc. Edinb.); Beiblätter z. d. Ann. d. Phys. 17. p. 151. 1893.

des Stromes. Auch die Erscheinungen primärer Ketten lassen sich in solchen Gasen nachweisen, wie es für Zink und Platin schon Arrhenius getan hat."

Ch. Terby[1]) stellte ebenfalls eine Veränderung der Elektroden durch Entladungen in Kohlenwasserstoffgasen und Dämpfen fest. Er nahm die Elektroden, zwischen denen eine Glimmentladung hindurchgegangen war, aus dem Rohr, tauchte sie in verdünnte Säure, nachdem er sie mit einem Galvanometer verbunden hatte, und konnte so an diesem Galvanometer Ausschläge beobachten, die einer elektromotorischen Kraft der Elektroden entsprachen, entgegengerichtet der durch das Rohr gegangenen Entladung.

In ähnlicher Weise, wie bei flüssigen Elektrolyten eine Änderung der Elektroden im Geisslerrohr selbst zu finden, versuchte noch G. C. Schmidt[2]). Seine Methode ist aus der von ihm gegebenen Beschreibung und Zeichnung (Fig. 2 seiner Arbeit!) nicht klar zu verstehen; er schließt aber „aus der Gesamtheit der Beobachtungen, daß eine Polarisation ähnlich wie bei flüssigen Elektrolyten bei gasförmigen nicht auftritt".

(In weiteren Teilen dieser Arbeit verwendet G. C. Schmidt nach einem nicht ganz glücklichen Vorgange von C. A. Mebius[3]) den Namen „Polarisation" für das anodische bzw. kathodische Gefälle an Quersonden in der Geisslerentladung, was natürlich zu Verwechslungen und Irrtümern führen kann.)

Seither ist mehrfach Polarisation an Elektroden in Gasen, die durch Glimmentladung bei gewöhnlichem Druck oder auf andere Weise ionisiert wurden, festgestellt worden, da die Frage für die lichtelektrischen Erscheinungen von Wichtigkeit ist. Als eine der ersten Arbeiten in dieser Hinsicht ist wohl eine Untersuchung von Wolfgang Gaede[4]) zu nennen „über die Variation des Voltaeffektes", als eine der neuesten vielleicht eine Arbeit von A. S. Lose[5]) „über den Einfluß der Glimmentladung auf den Voltaeffekt", wodurch der Sachverhalt einigermaßen sichergestellt erscheint.

---

1) Ch. Terby, Bull. de Belg. 8. p. 687—709. 1903; Beibl. 1904. p. 675.

2) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. (4) 18. p. 869. 1905.

3) C. A. Mebius, Wied. Ann. 59. p. 696. 1879.

4) W. Gaede, Ann. d. Phys. 14. p. 641. 1904.

5) A. S. Lose, Verh. d. D. phys. Ges. 17. p. 3. 1915.

Nur im Geisslerrohr selbst ist der Nachweis einer der elektrolytischen ähnlichen Polarisation bisher nicht gelungen. Nachdem nun aber Franz Skaupy[1]) die Zerlegung von Gasgemischen unter dem Einfluß von dieselben passierendem Gleichstrom einwandfrei bewiesen und auch mit Hilfe der verschiedenen Ionisierungsspannung der Gase eine ausreichende Erklärung für diese schon von J. J. Thomson[2]) gemachte Beobachtung gegeben hat, scheint es von Wichtigkeit, den Nachweis von Polarisation im Geisslerrohr mit den in der Elektrolyse üblichen Methoden zu bringen.

Ich selbst wurde auf diese Frage durch meine Beobachtungen „über die Ionisation im Geisslerrohr“[3]) geführt und hatte dort den Bericht über eingehende Versuche angekündigt. Bevor diese abgeschlossen waren, sind drei Veröffentlichungen von C. A. Skinner[4]) erschienen, wie aus dem Literaturverzeichnis des Jahrbuches für Radioaktivität und Elektronik zu ersehen ist, welche anscheinend denselben Gegenstand behandeln, die aber aus naheliegenden Gründen bisher nicht erreichbar waren. Daher möchte ich über meine bisherigen Versuche einen vorläufigen Bericht erstatten, obwohl noch verschiedene Fragen ungeklärt erscheinen.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung möge durch die Fig. 1 veranschaulicht werden. Das vertikale Geisslerrohr R hat einen inneren Durchmesser von etwa 5 cm und ist etwa 45 cm hoch. Der veränderbare Abstand der beiden Aluminiumelektroden A und K, von denen die obere, die Kathode auf ihrer Rückseite mit einer Glimmerscheibe bedeckt ist, betrug meist 17 cm. Durch einen weiten Schliff kann der Oberteil O des Rohres abgenommen werden, um die Elektroden einzusetzen oder das Rohr zu reinigen. Dieser Oberteil trägt einen seitlichen Ansatz s mit einem hahnartigen Schliff, auf den ein Lamettafaden aufgewickelt werden kann, an dessen anderem Ende die Kathode hängt. Die Zuleitung wird durch den mit Schellack ein-

1) Franz Skaupy, Verh. d. D. phys. Ges. 18. p. 230. 1916.
2) J. J. Thomson, Proc. of Roy. Soc. 58. p. 244. 1895.
3) E. Rumpf, Ann. d. Phys. (4) 53. p. 373. 1917.
4) C. A. Skinner, Phys. Rev. 9. p. 97 und p. 314. 1917; 10. p. 76. 1917. (Jahrb. f. Rad. u. Elektronik, 15. p. 104. 1918.)

gekitteten Draht *d* vermittelt, der unten zu einem kleinen Ring gebogen ist, in welchem der Lamettafaden gleitet. Eine Drehung des Schliffes bei *a* bewirkt so eine Hebung oder Senkung der Kathode *K*. Die Anode *A* ist etwa 10 cm vom unteren Ende des Rohres *R* entfernt und ist ebenfalls mit Schellack eingekittet.

Zwei angeblasene Glasröhren dienen als Zuleitung zum Pumpenaggregat — Gaede-Quecksilberluftpumpe mit Ölkapselvorpumpe — bzw. als Zuleitung zum McLeodschen Manometer und zu der Gasvorratsflasche mit den Trockengefäßen, die mit Phosphorpentoxyd gefüllt sind.

Als Gase gelangten zur Verwendung Luft und Wasserstoff, der elektrolytisch erzeugt wurde.

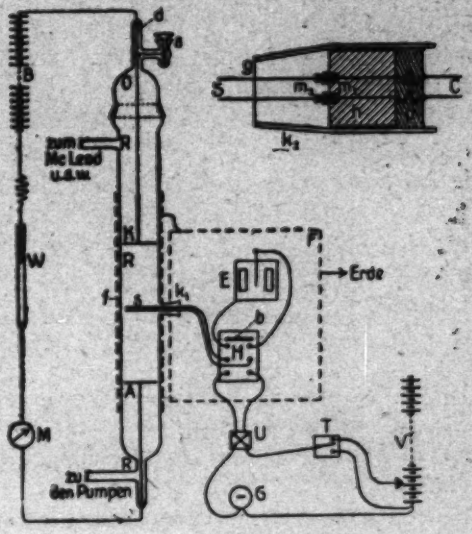


Fig. 1.

Die Geisslerentladung wird von einer Akkumulatorenbatterie *B* unterhalten, deren Strom *J* durch einen veränderlichen Wasserwiderstand *W* beliebig eingestellt und im Milliamperemeter *M* gemessen werden kann. Als solches dient ein Westonvoltmeter von 100 Ohm und einem Skalenbereich bis 1,5 Volt.

Seitlich am Geisslerrohr, etwa 7 cm von der Anode entfernt, ist ein geschliffener Ansatz k_1 angeblasen, der zum Auswechseln und Drehen der Sonden *S* dient, an denen die Polarisation untersucht werden soll. Der in diesen Ansatz passende Glaskonus k_2 ist durch einen Hartgummipfropfen *h* verschlossen, der zwei Bohrungen trägt. In diesen stecken auf der Innenseite des Hartgummipfropfens je ein kleiner Hohlkonus m_1 aus Messing mit einem angelöteten Kupferdraht *c*, der durch die Bohrung geht und am anderen Ende eine Klemmschraube trägt. Außen ist der Hartgummipfropfen mit Pizein *p* in den

Glaskonus k_2 eingekittet. In die Messinghohlkonusse m_1 passen ihrerseits kleine Konusse m_2, ebenfalls aus Messing gedreht, von denen eine größere Zahl zur Verfügung steht. In diese sind die Sonden S mit Zinn eingelötet oder durch Reibung eingesteckt. Der Hartgummipfropfen und die Messingkonusse werden vor der Entladung durch eine Glimmerscheibe g geschützt, die auf das etwa 2 cm weite Ende des Glaskonusses g aufgelegt wird und vermittels des Wachsfettes, das zum Schmieren und Abdichten des Glasschliffes dient, genügend haftet. Sie ist von den Glaswänden des Geisslerrohres etwa $^3/_4$ cm entfernt. Die Sonden, Drähte aus verschiedenen Metallen und von verschiedenen Durchmessern, gehen durch Löcher in der Glimmerscheibe fast bis zur gegenüberliegenden Röhrenwandung und laufen parallel in einem Abstand von 6 mm. Sie lagen natürlich bei den zu besprechenden Versuchen nicht übereinander, wie in der Fig. 1 gezeichnet, sondern nebeneinander, da sie in ein und dieselbe Niveaufläche des Geisslerrohres gedreht wurden.

Mit Hilfe des Umschalters H können die Sonden entweder an das Elster- und Geitelsche Elektrometer E oder mit den Umschalter U verbunden werden, der die Verbindung zur Galvanometerleitung vermittelt. Das Elektrometer steht auf Bernsteinklötzchen; bei Elektrometerstellung des Umschalters H ist die eine Sonde mit dem Faden, die andere Sonde mit dem Gehäuse des Elektrometers verbunden. Dieses Instrument, Umschalter U und die Zuleitungen zu den Sonden sind von einem geerdeten Käfig F aus Drahtnetz umschlossen, der das empfindliche Elektrometer vor elektrostatischen Störungen schützt. Ebenso war es nötig, das Geisslerrohr mit einem geerdeten Drahtnetz f zu verhüllen. Anfänglich standen für H und U Paraffin-Quecksilberumschalter in Verwendung, doch zeigte dann H die bekannten Störungen, so daß er durch einen Hartgummischalter mit Messingkontakten ersetzt werden mußte, der von außen durch Schnüre betätigt wird, wodurch während eines Versuches der Käfig nicht geöffnet zu werden braucht. Auf diese Weise läßt sich mit einer Empfindlichkeit des Elektrometers von etwa 20 Teilstrichen für 2 Volt sehr gut arbeiten. Die Nullage des Elektrometers wird mit dem Messingbügel b geprüft, der auf die mit dem Elektrometer verbundenen Kontaktknöpfe des Umschalters H auf-

gedrückt werden kann, wodurch das Instrument kurzgeschlossen wird.

Der Umschalter U ist als Stromwender ausgebildet, so daß von der Batterie V der Strom i je nach der Stellung von U in der einen oder anderen Richtung durch die Sonden geht. V ist eine Akkumulatorenbatterie von 60 kleinen Elementen, die in beliebigen Unterteilungen benutzt werden kann. Durch Abzweigung von einem größeren Akkumulator können auch Stufen unter 2 Volt zur Verwendung gelangen — die kleinste Spannung, die untersucht wurde, war 0,4 Volt.

Zur Messung der Stromstärke i dient das Spiegelgalvanometer G. Wegen ihrer geringen Schwingungsdauer eignen sich für derlei Versuche ganz besonders die kleinen Drehspuleninstrumente von Siemens & Halske. Das hier verwendete hat einen Widerstand von etwa 55 Ohm und ist durch einen Nebenschluß von etwa 50 Ohm gerade aperiodisch geschaltet, was für die zu besprechenden Versuche von Wichtigkeit ist. Bei dem verwendeten Skalenabstand von 2,2 m entsprechen 12,0 cm Skalenteile einem Mikroampere. Natürlich ist der Galvanometerwiderstand im Vergleich zum Widerstand zwischen den Sonden, der die Größenordnung von einer Million Ohm hat, zu vernachlässigen. Die ganze Galvanometerleitung ist durch Hartgummi genügend isoliert, gerade so wie der Taster T, der in seiner Ruhestellung die Batterie V mit der Galvanometerleitung verbindet. Wird aber seine Federkraft durch Fingerdruck überwunden, so schließt er die Sonden mit dem Galvanometer kurz und ermöglicht so die Messung von „Eigenströmen" der Sonden, während ihre „Eigenspannungen" im Elektrometer gemessen werden können.

Versuchsergebnisse.

Mit der beschriebenen Versuchsanordnung kann eine der elektrolytischen ähnliche Polarisation auf dreierlei Weise erkannt werden: I. durch das Galvanometer, II. durch das Elektrometer und III. durch die Leuchterscheinungen des Geisslerrohres. Zur zahlenmäßigen Bestimmung der Größe dieser Polarisation haben aber auch die ersten beiden dieser Methoden nicht geführt.

I. Läßt man von der Spannungsquelle V bei vorher eingeschaltetem Hauptstrom J einen Querstrom i zwischen den

Sonden durch das ionisierte Gas fließen, so bemerkt man, daß das Galvanometer ruckweise aus der Ruhelage geht und zwar mit einer größeren Geschwindigkeit als dem erfolgenden Ausschlag entspricht. Darauf stellt sich das aperiodische Instrument im allgemeinen nicht sofort in die neue Ruhelage ein, sondern geht darüber hinaus, worauf ein langsamer Rückgang erfolgt, bis das Skalenbild in die neue Ruhelage kommt, die dem dauernd bei der abgelegten Spannung durch die Sonden fließenden Strom entspricht. Diese Ausschläge mögen mit „*Anfangsstrom*“ und „*Dauerstrom*“ bezeichnet werden, ihre Differenz mit „*Rückgang*“. Wird der Taster T betätigt, das heißt, werden die Sonden ohne Batterie mit dem Galvanometer verbunden, so wiederholt sich dasselbe Spiel nach der anderen Seite. Das aperiodische Instrument stellt sich nicht sofort in die Nullage ein, sondern wandert darüber hinaus, um sehr bald umzukehren und langsam in die Nullage zurückzugehen, die in einigen Sekunden oder höchstens einer Minute erreicht wird. Diese negativen Ausschläge mögen als „*Eigenströme*“ der Sonden bezeichnet werden.

Daß die Rückgänge sowohl als die Eigenströme nicht von einer magelhaften Aperiodizität des Galvanometers herrühren, konnte wiederholt bei den Eichungen festgestellt werden. Es ist klar, daß zur Auffindung dieser Erscheinungen ein Galvanometer von sehr kleiner Schwingungsdauer mit vollkommener Aperiodizität notwendig ist. Eine noch geringere Schwingungsdauer, wie sie etwa die Saitengalvanometer aufweisen, dürfte nicht vorteilhaft sein, weil schon mit dem verwendeten Instrument, das eine Schwingungsdauer von etwa 3 Sekunden (Hin- und Hergang) hatte, eiliges Beobachten erforderlich ist, um die Eigenströme und besonders die Anfangsströme abzulesen. Es ist aber sicher, daß während der Zeit von 1 bis 2 Sekunden, die bis zur Ablesung des dem Anfangs- bzw. Eigenstrom entsprechenden Ausschlages verfließt, infolge der raschen Wirkung und des ebenso raschen Abklingens der Polarisation nicht der volle Anfangs- bzw. Eigenstrom zur Messung gelangt, weshalb die späteren Zahlenangaben nur Minimalgrößen darstellen. Es scheint aber möglich, daß mit ballistischen Methoden oder mit Registriervorrichtungen genauere zahlenmäßige Angaben gemacht werden können.

Rückgänge sowohl als Eigenströme sind von der erregen-

den Spannung nicht unabhängig, sondern zeigen ausgesprochene Maxima für eine bestimmte Spannung, die weniger von der Gasart oder dem gewählten Sondenmaterial, als von dem Zustand der Sonden abhängen. Die Versuche wurden, wie erwähnt, in Luft, Wasserstoff und einem Gemisch aus beiden Gasen angestellt, wobei als Sonden Drähte aus Kupfer, Blei, Palladium und Platin-Irridium in Verwendung kamen. Die an den Aluminium-Zylinder-Elektroden meiner genannten Arbeit (l. c.) auftretenden Eigenströme hatten mich zu dieser Untersuchung veranlaßt. Als Unterschied zwischen den Beobachtungen in Luft und Wasserstoff wurde nur gefunden, daß die genannten Maxima im Wasserstoff durchgängig bei geringeren erregenden Spannungen auftreten, als bei den entsprechenden Versuchen in Luft. Der eigentümliche Verlauf der Erscheinung soll später an Kupfersonden in Wasserstoff eingehend besprochen werden. Hier möge nur noch gesagt werden, daß bei Verwendung höherer Hauptstromstärken J oder bei Untersuchung von Stellen der Geisslerentladung, denen eine hohe Ionendichte eigen ist, wie dem negativen Glimmlicht, die Polarisationserscheinungen schwerer oder nicht festzustellen sind.

II. Es war zu hoffen, daß die Eigenspannungen der Sonden einwandfrei zu messen sein würden, doch ergaben sich auch hier Schwierigkeiten.

Zunächst wurden mit dem Elektrometer die Sonden in dieselbe Niveaufläche der Geisslerentladung gebracht, was durch Drehen des die Sonden tragenden Glaskonusses k_2 (Fig. 1) erreicht und im Elektrometer dadurch erkannt wurde, daß es keinen Ausschlag zeigte, wenn die Sonden angeschaltet wurden. Dies gelingt aber nur dann mit Sicherheit, wenn beide Sonden nicht nur aus demselben Metall, sondern auch von gleicher Oberflächenbeschaffenheit sind. Vollkommen gleich beschaffene und gleich behandelte Sonden liegen dann im Geisslerrohr gleich hoch und weisen also keine Eigenspannung auf. Wird aber z. B. eine Sonde aus Zink, die andere aus Kupfer gewählt, so muß die Zinksonde infolge des Kontaktpotentiales näher zur Anode, die Kupfersonde näher zur Kathode gedreht werden, damit das Elektrometer keinen Ausschlag zeigt. Natürlich ist die Drehung verschieden, je nach der Entfernung der Sonden von der Kathode wegen des ungleichen Potentialfalles im

Geisslerrohr. Ähnlich wie ein Kupfer-Zink-Sondenpaar verhalten sich auch Sonden aus ein und demselben Metall, von denen die eine oxydiert, die andere frisch geschmirgelt ist.

Läßt man zwischen zwei gleich beschaffenen Sonden, die vorher keine Eigenspannung zeigten, durch kurze Zeit einen Strom i durch das ionisierte Gas fließen und schaltet dann mit dem Schalter H das Elektrometer an die Sonden an, so kann man im allgemeinen eine erst rasch und dann langsamer abklingende Eigenspannung von einigen Volt der Sonden wahrnehmen, die eine dem erregenden Strom entgegengesetzte Richtung hat, also mit einer elektrolytischen Polarisation zu vergleichen ist.

Hierbei ist aber mit Vorsicht zu verfahren. Wiederholt man nämlich den eben beschriebenen Versuch, ohne daß der Hauptstrom geschlossen ist, ohne daß also das Gas ionisiert ist, so fließt zwar auch kein Querstrom in der Nebenleitung, aber im Elektrometer tritt beim Umschalten von H doch ein Ausschlag auf, der jedoch nicht abklingt, sondern nur infolge der unvollkommenen Isolation des Hartgummipfropfens und der Piceinkittung langsam sinkt. Ein flüchtiger Kurzschluß mit Hilfe das Bügels b läßt aber diesen Ausschlag sofort verschwinden, wenn die angelegte Spannung nicht allzu hoch war (über 20 Volt) oder zu lange gewirkt hat. In diesem Falle kehrt infolge der vorausgegangenen Aufladung der Isolier- und Kittmaterialien der Ausschlag nach Abheben des Kurzschlußbügels langsam wieder und verschwindet erst dauernd nach mehrmaligen Kurzschlüssen oder nach längerer Verbindung.

Demnach ist nicht abzusehen, welchen Anteil der im Elektrometer nach vorhergegangener Strombelastung der Sonden beobachteten Spannungen den polarisationsähnlichen Eigenspannungen und welcher Anteil den statischen Ladungen zuzuschreiben ist. Daß solche Eigenspannungen wirklich auftreten, ist (abgesehen von den beschriebenen und noch zu besprechenden Beobachtungen im Galvanometer) auch im Elektrometer einwandfrei zu erkenen. Wie nämlich gerade betont wurde, verschwindet ein Ausschlag des Elektrometers, der von geringen Ladungen (unter 20 Volt) herrührt, sofort nach einmaligem Kurzschluß dauernd. Nicht so verhält sich der Ausschlag des Elektrometers, wenn dieselbe Spannung an den Elektroden lag, während der Hauptstrom J geschlossen war.

also ein Ionenstrom zwischen den Sonden floß. Dann tritt bei Betätigung des Umschalters *H* ein starker Ausschlag im Elektrometer auf, der erst rasch abklingt — wohl deshalb, weil er von der Ladung des Systems herrührt, die durch das ionisierte Gas sich rasch ausgleicht — dann aber nur langsam abklingt, worauf auch ein oder mehrere flüchtige Kurzschlüsse mit dem Bügel *b* keinen wesentlichen Einfluß haben. Die unter diesen Verhältnissen im Elektrometer zurückbleibenden Ausschläge dürften demnach sicher als eine der elektrolytischen Polarisation ähnliche Eigenspannung zu bezeichnen sein, nur scheinen sie bisher wegen der wenig beeinflußbaren Depolarisation (Selbstentladung) elektrometrisch auch nicht meßbar, weil kein Unterscheidungsmerkmal dafür zu geben ist, wann die statischen Ladungen durch den Ionenstrom ausgeglichen sind, und welcher Anteil der Eigenspannung inzwischen abgeklungen ist.

Von schwächeren erregenden Spannungen ansteigend findet man immer stärkere Elektrometerausschläge, bis ein Spannungsgebiet (über 100 Volt) erreicht wird, bei dem zwischen den Sonden Stoßionisation stattfindet. Ein oder mehrere solcher „Funkenstöße" zerstören die Eigenspannungen für geraume Zeit, auch Eigenspannungen, die von den Funkenstößen folgenden niedereren Spannungen erregt werden sollten. Wegen der störenden Ladungen ist es nicht möglich, ein Maximum der Eigenspannungen aufzufinden, das dem erwähnten Maximum der Eigenströme entsprechen würde.

III. Aus einer Veränderung der Leuchterscheinungen war eine Messung der Polarisation natürlich nicht zu erwarten. Daraus kann man aber auf das Auftreten von Eigenströmen schließen.

Bekanntlich werden die Schichten des Geisslerrohres durch Querströme verzerrt. Bei der hier gewählten geometrischen Gestalt und bei geeigneter Lage der Sonden tritt eine Störung des Leuchtbildes schon bei geringen Spannungen (2 Volt) auf. Diese Störung verschwindet sofort und ruckweise, wenn mit dem Umschalter *H* die Sonden von der Galvanometerleitung gelöst werden, und tritt auch nicht auf, wenn sie an das Elektrometer angelegt werden. Die Leuchtstörung tritt aber für einen Augenblick sofort wieder auf, wenn der isolierte Bügel *b* die Sonden kurzschließt, um ebenso rasch wieder zu

verschwinden. Es läßt sich dieses Aufblitzen der Leuchtstörung auch noch beobachten, wenn zwischen dem Umschalten von *H* und dem Auflegen von *b* einige Sekunden verstrichen sind, und zwar um so schwächer, je länger die Zwischenzeit war.

Auffällig ist, daß die Störung der Leuchtgebilde gleichzeitig mit der Abschaltung der Sonden von der Spannungsleitung sofort verschwindet, während doch die Sonden durch die Polarisation noch auf wesentlich verschiedenen Spannungen sein müssen, und erst wieder durch den Ausgleich dieses Potentialunterschiedes vermittels des Kurzschlusses hervorgerufen wird, der von einem Ionenstrom zwischen den Sonden, dem Eigenstrom, begleitet ist.

Vielleicht wird hierdurch ein Wink für die Deutung des Mechanismusses der Polarisation gegeben. Es scheinen die strombelasteten Sonden nach ihrer Abschaltung von Schichten umgeben zu sein, deren Außenseiten das Potential des benachbarten Gases teilen. Sonst müßte wohl der der Eigenspannung der Sonden entsprechende Potentialunterschied eine andauernde Verzerrung der Niveauflächen und damit der Leuchterscheinung zur Folge haben, die mit der Depolarisation (Selbstentladung) langsam verschwindet. Da aber die Verzerrung der Leuchterscheinung erst bei Kurzschluß plötzlich wieder auftritt, liegt der Vergleich mit einer kondensatorartigen Schicht nahe, die die Sonden schützend umgibt.

Die Annahme einer solchen Schicht, auf die ich übrigens in liebenswürdiger Weise von anderer Seite aufmerksam gemacht wurde, ist eine bequeme Hilfsvorstellung, die sehr wohl imstande ist, auch die übrigen Polarisationserscheinungen zu erklären wie später gezeigt werden soll.

Eine ausführliche Beobachtungsreihe mit dem Galvanometer.

Nach den vorstehenden allgemeinen Erörterungen möge nun eine längere Folge von Beobachtungsreihen am Galvanometer ausführlich besprochen werden, bei der die Erscheinungen besonders klar hervortreten.

Die Sonden waren Kupferdrähte von etwa 0,4 mm Durchmesser; sie reichten 6 cm aus der Glimmerplatte hervor, so daß sie die ganze Geisslerentladung durchquerten, die in einer oftmals erneuten Wasserstoffatmosphäre, deren Druck zwischen 0,40 und 0,78 mm Hg schwankte, mit einer Stromstärke

zwischen 0,80 und 1,06 Milliampere unterhalten wurde. Die Kathode des Geisslerrohres war 7 cm von den Sonden entfernt, so daß diese im Übergangsteil des negativen Glimmlichtes zum Faradayschen Dunkelraum sich befanden. Die ganzen zu beschreibenden Beobachtungsreihen erstreckten sich auf etwa zwölf Tage.

Die Figuren 2 bis 7 mögen die Beschreibung erleichtern; auf ihnen ist durchwegs als Abszissenachse die erregende Spannung V aufgetragen, als Ordinaten in den Figuren 2, 3, 5, 6 die Anfangsströme (gestrichelt) und die Dauerströme (ausgezogen), in den Figuren 4 und 7 die sich durch Subtraktion ergebenden Rückgänge (positiv) und die dazugehörigen Eigenströme (negativ). Infolge der sehr verschiedenen Größe der zu zeichnenden Erscheinungen, war es nötig, die Ordinaten in zweierlei Maßstab zu wählen und ebenso schien es übersichtlich, die Spannungsachsen der Figg. 4 u. 7 in kleinerem Maßstabe anzunehmen, um je drei zusammengehörige Kurvenbilder auf ein Blatt zu bringen. Es entsprechen nämlich die auf ein Blatt zusammengezeichneten Kurven einer Stromrichtung; durch das Umlegen des Umschalters U entsteht die Stromrichtung, der die Kurven des anderen Blattes entsprechen. Fürs erste scheint keine der beiden Stromrichtungen bevorzugt; es wird sich aber zeigen, daß dem doch so ist und zwar durch die Vorbehandlung der Sonden.

Nachdem in Erfahrung gebracht worden war, daß es ziemlich ausgeschlossen ist, zwei vollkommen gleich beschaffene Sonden herzustellen und zu beobachten, wurden beide Sonden blank geschmirgelt und darauf die eine von den beiden zwischen den „Laboratoriumsfingern" abgestreift, während die andere sorgfältig von jeder Berührung ferngehalten wurde. Diese soll im folgenden als Vergleichssonde bezeichnet werden. Am Vorabend des ersten Beobachtungstages wurde der Sondenträger (k_2, Fig. 1) ins Rohr gesteckt, dieses sofort gehörig ausgepumpt, wiederholt mit Wasserstoff gespült und nach einigen vorbereitenden Beobachtungen im Elektrometer die Apparatur über Nacht stehen gelassen, wobei sich die vollkommene Dichtigkeit der Schliffe und Kittstellen erwies.

Am ersten Beobachtungstage wurden die Kurven a gewonnen und zwar sind die Beobachtungswerte, die der Stromrichtung entsprechen. bei der die zwischen den Fingern ver-

Fig. 2.

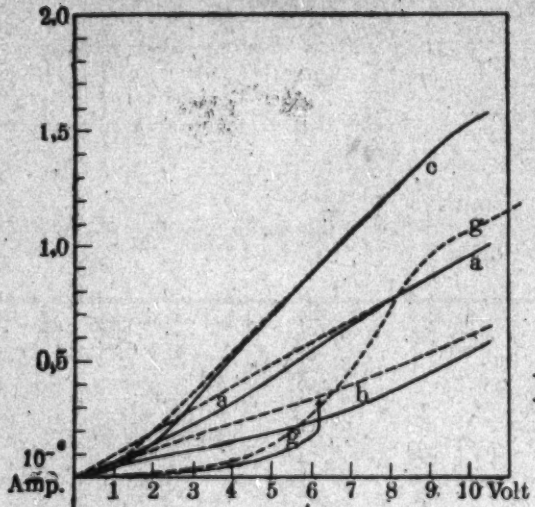
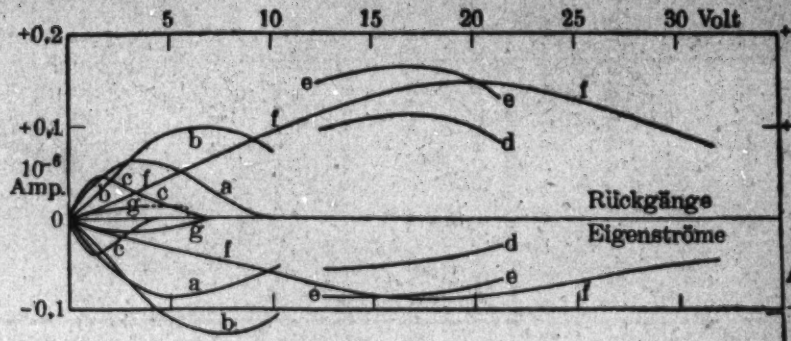


Fig. 4.



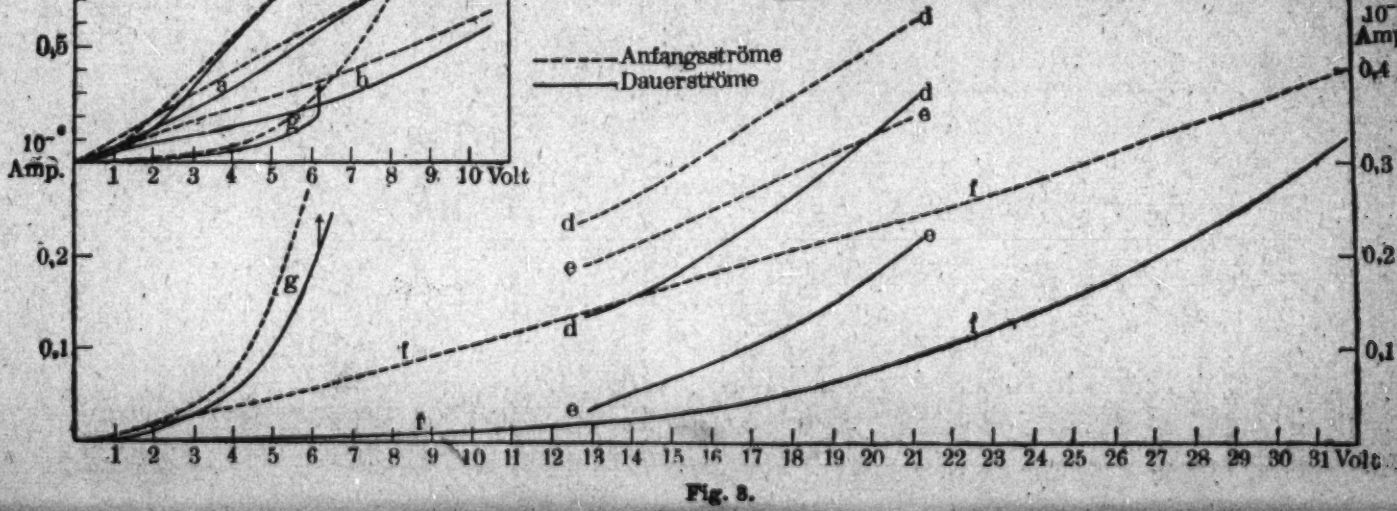


Fig. 3.

Fig. 5.

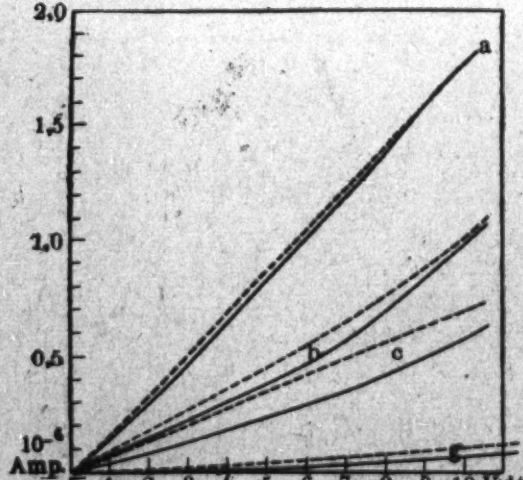
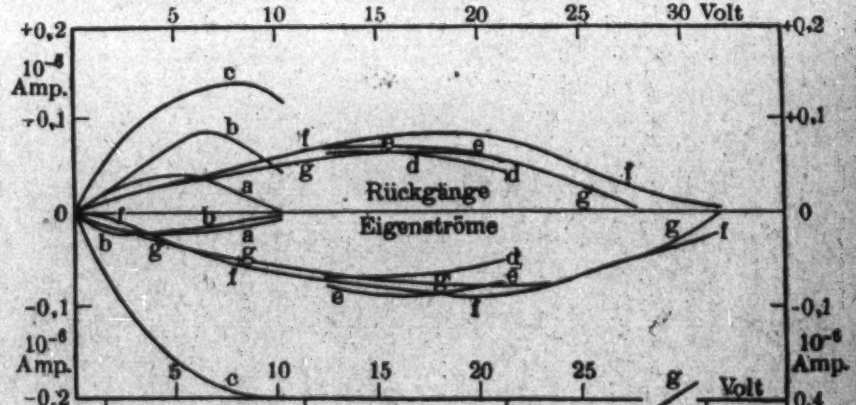


Fig. 7.



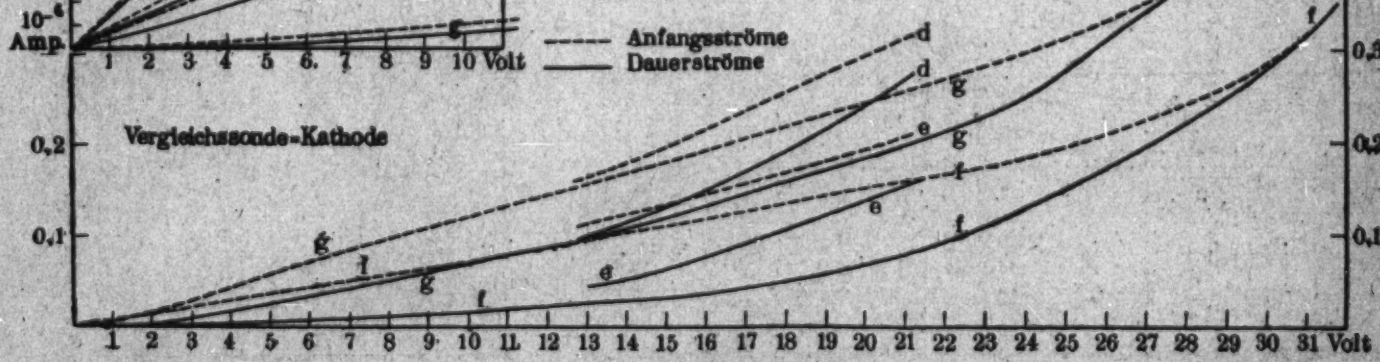


Fig. 6.

unreinigte Sonde Kathode war, in den Figuren 2 und 4 eingezeichnet, die Stromrichtung, bei der die unberührte Vergleichssonde Kathode war, gibt die Kurven *a* der Figuren 5 und 7.

In diesem Fall folgten die beiden Beobachtungsreihen knapp hintereinander; in anderen Fällen wurden die Kurven so gewonnen, daß bei ein und derselben Spannung beide Stromrichtungen zur Beobachtung gelangten, wobei abwechselnd mit steigenden und fallenden Spannungen weitergegangen wurde, bei größeren Spannungsbereichen in Sprüngen von 10 zu 10 Volt, von 2 zu 2 Volt auf- oder abwärts schreitend.

Auf diese letztere Weise bekommt man im Galvanometer Erstausschläge, die die Anfangsströme bedeutend überschreiten, da sie außerdem die Eigenströme enthalten. Eine Kurve von solchen „Umschaltströmen" wird hier nicht wiedergegeben, weil diese nichts wesentlich Neues ergeben.

Bei Betrachtung der Kurven *a* fällt auf, daß die Stromrichtung mit sauber geschmirgelter Vergleichssonde als Anode eine zur Abszissenachse bedeutend weniger geneigte Charakteristik liefert, als die umgekehrte Stromrichtung, bei der diese Sonde Kathode war. Es scheint, daß eine Schmutzschicht auf der Kathode den Widerstand zwischen den Sonden nicht unwesentlich erhöht. Dadurch wird auch das Maximum sowohl der Rückgänge als auch der Eigenströme nicht unwesentlich verstärkt.

Am Nachmittag des nächsten Beobachtungstages wurden die Kurven *b* (Figg. 2, 4, 5, 7) gewonnen. Zwischen den Beobachtungsreihen *a* und den neuen *b* blieb das Geisslerrohr evakuiert, wobei mehrmals Wasserstoff durchgeleitet wurde und Ströme für kurze Zeit in beiden Richtungen durch die Sonden geschickt wurden zum Zwecke einer hier nicht verzeichneten Beobachtungsreihe. Während der übrigen Zeit war das Rohr stromlos. Die so gewonnenen Charakteristiken *b* zeigen, daß der Sondenwiderstand gewachsen war, eine Erscheinung, die allgemein auftritt.

Besonders, wenn ganz frisch geschmirgelte Sonden beobachtet werden sollen, ist es sogar schwierig, eine Ablesung im Galvanometer zu erhalten, da bei ein und derselben Spannung V der Strom i fortwährend sinkt, und zwar anfangs so rasch, daß eben der Ausschlag im Galvanometer kaum beobachtet

werden kann. Später tritt dann eine Verlangsamung dieses Abfalles ein, so daß es möglich wird, zu einer Charakteristik zusammengehörige Werte zu erhalten.

Da in gleicher Weise bei Kupfer und Platinirridium in einer Luft- oder Wasserstoffentladung ein solches Anwachsen des Sondenwiderstandes mit der Zeit in Erscheinung tritt, ist nicht anzunehmen, daß eine Oxydation der Sondenoberfläche Ursache hierfür ist. Vielmehr dürfte die Erscheinung einer entstehenden Gashaut auf der frisch geschmirgelten Sondenoberfläche zuzuschreiben sein, die erst rasch und dann langsamer anwächst. Und zwar scheint insbesonders die Kathodenoberfläche wirksam zu sein, wie bald zu erkennen sein wird.

Bei Betrachtung der Rückgänge und Eigenströme *b* ergibt sich, daß die sich ausbildende Gashaut die Maxima verstärkt und in Gebiete höherer Spannungen verschiebt. Eine von den oftmals auftretenden Ausnahmen bildet hier die Eigenstromkurve mit der zwischen den Fingern behandelten Sonde als Anode (Fig. 7). Solche und ähnliche Störungen treten bei diesen nicht ganz einfachen Beobachtungen oftmals auf, ohne daß ihre Ursache zu erkennen wäre, doch dürften sie kaum das Bild trüben, das hier von der Sache gegeben werden soll.

Nachdem am nächsten Tage noch eine Beobachtungsreihe von ähnlichem Verlauf gewonnen worden war, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, wurde Luft in das Geisslerrohr eingelassen, der Sondenträger (k_2, Fig. 1) vorsichtig herausgenommen, die früher zwischen den Fingern behandelte Sonde sorgfältig geschmirgelt, während die andere (Vergleichs-)Sonde unangetastet blieb, worauf der Sondenträger ebenso vorsichtig ohne Berührung der Sonden durch die gefetteten Glaskonuswände (k_1, Fig. 1) wieder eingesetzt wurde. Nach längerem Auspumpen und Durchspülen des Geisslerrohres mit Wasserstoff ergaben sich die Kurven *c*, bei denen nun ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Stromrichtungen in die Augen springt.

Die Stromrichtung mit der Vergleichssonde als Kathode lieferte die in Fig. 5 (*c*) wiedergegebene Charakteristik, die zeigt, daß der Sondenwiderstand abermals gestiegen war. Zugleich ergibt sich, daß die Anfangsströme und die Dauerströme weiter auseinanderliegen als bisher, das heißt, daß die Rückgänge, die in Fig. 7 (c) eingezeichnet sind, stärker geworden

waren; wieder ist ihr Maximum weiter nach rechts verschoben, dasselbe läßt sich auch von den diesmal ganz ungewöhnlich starken Eigenströmen aussagen.

Ganz andere Kurvenbilder (*c*, Figg. 2 und 4) lieferte die entgegengesetzte Stromrichtung mit der nun frisch geschmirgelten Sonde als Kathode. Zuerst war hier zu bemerken, daß in dieser Stromrichtung der früher erwähnte Abfall des Galvanometers bei sofort nach dem Abschmirgeln angelegter Spannung auftrat, der in der anderen Stromrichtung nicht zu beobachten war. Nach einigen Minuten konnte aber doch auch in dieser Stromrichtung die Charakteristik aufgenommen werden. Die Kurven *c*, Fig. 2 erheben sich jetzt ganz wesentlich über die vorhergehenden, der Sondenwiderstand ist in dieser Richtung bedeutend gefallen, während er in der umgekehrten gestiegen war. Doch tritt hier zum erstenmal mit besonderer Deutlichkeit hervor, daß das Wort „Widerstand" nur als bequeme Ausdrucksweise verwendet wird, von einem Ohmschen Widerstand aber nicht die Rede sein kann.

Was die Rückgänge und Eigenströme *c*, Fig. 4 anlangt, so ist zu sagen, daß diese durch das Schmirgeln der Kathode schwächer geworden sind. Die Maxima sind bedeutend kleiner geworden und sind damit auch wieder nach links gerückt, so daß die Kurvenpaare *a*, *b* und *c* der Rückgänge und Eigenströme in dieser Stromrichtung (Fig. 4) schön den Typus zeigen, der allgemein gefunden wurde. Auch die umgekehrte Stromrichtung (Fig. 7) zeigt dasselbe Bild, wovon nur die Eigenkurve *b* eine Ausnahme macht.

In der Folge blieb nun das Rohr durch einige Tage ohne wesentliche Strombelastung, während welcher Zeit an der Schaltanordnung einige Verbesserungen angebracht wurden. Darauf wurde vor der nächsten Beobachtungsreihe der Wasserstoff im Rohr erneuert. Die nunmehr erhaltenen Ergebnisse sind durch die Kurvenstücke *d* (Figg. 3, 4, 6, 7) dargestellt, die in beiden Stromrichtungen abermals eine ganz bedeutende Senkung der Charakteristiken zeigen, was einem Steigen des Sondenwiderstandes entspricht; die Rückgänge und Eigenströme lassen wieder eine Verlegung der Maxima nach rechts erkennen, sie sind aber viel flacher geworden und größtenteils niedriger.

Einen ähnlichen Verlauf zeigen die Kurvenstücke *e*, die

nach Beobachtungen gezeichnet sind, vor welchen das Geisslerrohr durch 6 Stunden unter dem üblichen Strom gestanden war, während an den Sonden Spannungen von 12 bis 20 Volt lagen, und zwar in der Richtung, der die Figg. 2, 3, 4 entsprechen: die vor der Beobachtungsreihe *c* neuerdings geschmirgelte Sonde war Kathode, die Vergleichssonde Anode. Im Verlaufe dieser 6 Stunden war mehrmals für Erneuerung des Wasserstoffgases Sorge getragen worden.

Die Betrachtung der Charakteristiken der Anfangs- und Dauerströme lehrt, daß durch die mehrstündige Strombelastung insbesonders der Sondenwiderstand in der Richtung der vorhergegangenen Strombelastung gestiegen ist. Die Rückgänge und Eigenströme zeigen eine geringe Verschiebung der Maxima nach den höheren Spannungen und sind in der Richtung der vorhergegangenen Strombelastung bedeutend größer geworden.

Eine auf weitere mehrstündige Strombelastung von derselben Richtung durch eine angelegte Spannung von 2 Volt anschließende Beobachtungsreihe gab die Kurven *f*. Die Dauerstromcharakteristik beginnt nun im Maßstabe der Fig. 3 erst bei etwa 6 Volt sich wesentlich von der Spannungsachse zu erheben, in der umgekehrten Stromrichtung (Fig. 6) etwas früher. In beiden Richtungen konnte aber festgestellt werden, daß auch bei den geringsten angelegten Spannungen, entsprechend den Hittorffschen Beobachtungen, bereits meßbare Ströme auftreten. Wieder ist der Sondenwiderstand gestiegen; wieder in der Richtung der vorhergegangenen Belastung mehr. Beim Vergleich der Anfangsströme verschiedener Beobachtungsreihen mit der Vergleichssonde als Kathode (Figg. 5 u. 6) ergibt sich, daß der Sondenwiderstand seit der Beobachtungsreihe *a* bis zur Beobachtungsreihe *f* um etwa das zwanzigfache zugenommen hat.

Die Rückgänge und die Eigenströme zeigen diesmal keine wesentliche Veränderung der Maxima, nur erscheinen sie abermals nach rechts gerückt, treten erst bei höheren Spannungen auf.

Die nun folgende letzte Beobachtungsreihe *g* wurde kurze Zeit nach der vorigen angestellt, nachdem die eine Sonde, die Kathode der zu den Figg. 2, 3, 4 gehörigen Stromrichtung, nochmals frisch geschmirgelt worden war. Auch diesmal blieb die Vergleichssonde unangetastet. Nun zeigt sich wieder wie

bei den Kurven c ein wesentlicher und ganz bedeutender Unterschied zwischen den beiden Stromrichtungen.

Diesmal haben sich zum Teil auch die Charakteristiken der Stromrichtung Vergleichssonde = Kathode, die in Figg. 5 und 6 eingezeichnet sind, über die vorhergehenden Charakteristiken erhoben, aber nur unwesentlich und nur über die letzten beiden. Ebenso zeigen die Rückgänge und Eigenströme *g*, Fig. 7 keine bedeutende Veränderung. In der entgegengesetzten Stromrichtung hingegen (frisch geschmirgelte Sonde = Kathode) sind sowohl die Rückgänge als auch die Eigenströme unvergleichlich schwächer geworden, die Maxima der Kurven *g*, Fig. 4 sind die niedrigsten aller bisherigen und nun wieder ganz nach links gerückt.

Ein vollkommen verändertes Bild, zu dem die Kurve *c*, Fig. 2 nur eine schwache Andeutung gegeben hatte, zeigen die Anfangs- und Dauerstromcharkteristiken, die in Fig. 2 und 3 (*g*) eingezeichnet sind. Sie wurden aufgenommen, nachdem sich einigermaßen der Stromabfall beruhigt hatte (das heißt, es wurde so lange mit der ganzen Beobachtungsreihe *g* gewartet). Nach einem sanften Anstieg erheben sie sich in steilem Bogen, biegen nochmals um und verlaufen von etwa 10 Volt an fast geradlinig weiter, erreichen aber anscheinend nicht die Neigung der Kurven *c*, welche allerdings nur bis zu 10 Volt beobachtet wurde, während die Beobachtungsreihe *g* sich bis zu 15 Akkumulatoren erstreckte.

Bemerkenswert war insbesondere die Beobachtung der Dauerströme in dieser Richtung (*g*, Figg. 2 und 3). Im Gebiet des sanften Anstieges ließen sich diese in gewohnter Weise beobachten; es traten die normalen Rückgänge auf nach einem stärkeren Anfangsstrom, worauf sich das Galvanometer dauernd auf einem bestimmten Teilstrich einstellte. Bei einer angelegten Spannung von 3 Akkumulatoren aber trat eine neue Erscheinung auf. Nach dem Anfangsstrom erfolgt wohl der erwartete Rückgang, worauf jedoch der Galvanometerausschlag abermals stieg und zwar langsam sogar über die Anfangsstromstärke hinaus. Darauf wurde mit dem Umschalter *U* der Strom gewendet, die der Spannung von 6 Volt entsprechenden Punkte der Kurven *g*, Figg. 5, 6, 7 beobachtet und nach abermaligem Umschalten in die frühere Stromrichtung (Figg. 2, 3, 4) wiederholte sich das beschriebene Spiel fast mit denselben

Zahlen. Dieselbe Erscheinung konnte auch bei 4 Akkumulatoren beobachtet werden, während sie bei 10 Volt nicht mehr auftrat. Hier verschwanden die Rückgänge vollständig, dafür war aber das Galvanometer sehr unruhig, schwankte hin und her, so daß die Beobachtungspunkte recht unbestimmt wurden, was bei höheren Stromstärken überhaupt öfter der Fall war. In der umgekehrten Stromrichtung (*g*, Fig. 6) mit der Vergleichssonde als Kathode trat die eben beschriebene Erscheinung auch auf, aber erst bei etwa 28 Volt.

Über die Art und Größe der Polarisation.

Die im Vorstehenden geschilderte Erscheinung macht den Eindruck, als ob durch den stärkeren Strom selbst eine mangelhaft ausgebildete Gashaut („der Sondenwiderstand") durchschlagen würde, womit auch das Schwanken des Stromes nach Überschreiten einer gewissen Spannungsstufe übereinstimmt.

Es sei gestattet, einen Vergleich für diese Erscheinung aus der Elektrolyse anzuführen. Bekanntlich entsteht wohl in allen flüssigen Elektrolyten an einer Aluminiumanode eine Oxydschicht, die die Stromstärke wesentlich herabsetzt und fast einen unendlich großen Widerstand bildet. Wird jedoch die Badspannung gesteigert, so treten von einer gewissen Stufe an auf der Anode umherhüpfende Fünkchen auf, die von Stromstößen begleitet sind.

Ähnlich darf man sich vielleicht den Vorgang an den Sonden im ionisierten Gas vorstellen. Hier soll jedoch die wirksame Schicht aus einer Gashaut bestehen, die hauptsächlich durch Beschießung der Sondenoberfläche mit Gasionen entsteht. Da aber diese Beschießung im Kathodenfall durch positive Ionen am intensivsten ist, so hat die Kathode auf die Polarisationserscheinungen mehr Einfluß als die Anode, gegen die sich Elektronen und negative Ionen mit geringerer Wucht bewegen. Durch die Beschießung mit positiven Gasionen wird auf der Kathode das Entstehen einer Gashaut gefördert, die teils als Widerstand, teils als Kondensator wirkt, indem sie für Ionen verhältnismäßig undurchlässig ist, weshalb sie auf ihrer Außenseite Ladungen trägt, einen positiven Belag, auf den schon anläßlich der Besprechung der Leuchterscheinungen hingewiesen worden war. Durch zu hohe angelegte Spannungen wird diese Schicht von den aufprallenden Ionen durchstoßen; und zwar um so leichter, bei um so niedrigeren Spannungen,

je schwächer ausgebildet die Schicht ist. Dann fällt der Sondenwiderstand, und die von ihrer kondensatorartigen Wirkung hervorgerufenen Rückgänge und Eigenströme verschwinden.

Diese Deutung erhebt nicht den Anspruch auf Wirklichkeit oder Richtigkeit, sondern soll nur ein Bild geben, wie die Polarisationserscheinungen entstanden gedacht werden könnten. Absichtlich wird die Deutung nicht weiter ausgebaut, weil hierzu das Beobachtungsmaterial noch zu gering ist. Durch eine rein elektrochemische Veränderung der Sonden dürften die beobachteten Polarisationserscheinungen kaum hervorgerufen sein, dazu sind die Polarisationsspannungen, auf die man schließen muß, zu groß, wie später gezeigt werden soll. Eine Hypothese, die die unterschiedliche Wirkung der positiven Ionen und der Elektronen bzw. negativen Ionen ausnutzt, ist auch nötig, wenn man das Auftreten der Polarisation im reinen Wasserstoff erklären will, was nach einer rein elektrochemischen Hypothese nicht möglich wäre.

Deshalb steht aber wohl nichts im Wege, die hier besprochenen Erscheinungen, wie Eigenströme, Rückgänge und Eigenspannungen als „Polarisation im Geisslerrohr" zu bezeichnen. Der Einwand, den G. C. Schmidt[1]) gegen die von A. Schuster beobachtete Eigenspannung von 85 Volt anführt, ist wohl nicht stichhaltig, denn auch durch sekundäre Absonderungen in Kohlenwasserstoffen dürften kaum elektromotorische Gegenkräfte chemischer Natur von diesen Größen hervorgerufen werden. Wenn sie aber beobachtet sind, so verdienen sie doch durch ihre Ähnlichkeit mit der Elektrolyse den Namen „Polarisation"; es ist im Gegenteil sehr fraglich, ob nicht einige von den bisher an mehr oder minder einwandfreien Elektrolyten gemachten Beobachtungen eine ähnliche Deutung verlangen, wie die hier vorgeschlagenen. Die im hiesigen Institut gemachten Beobachtungen an Detektoren[2]) mit den merkwürdigen verbessernden und verschlechternden Strömen" ermuntern sehr dazu.

Wie schon erwähnt, fällt es schwer, über die Größe der elektromotorischen Gegenkräfte aus den hier wiedergegebenen Polarisationserscheinungen zahlenmäßige Angaben zu machen. Es gelingt nur annähernd und das auf verschiedene Weise; so kommt man aber auch zu Spannungen, die die bei der Elektro-

1) l. c. p. 870.

2) Angelika Székely de Doba, Wien. Ber. IIa. 127. 1918.

lyse gewohnte Größenordnung von 2 Volt wesentlich überschreiten. Einige Beispiele sollen das zeigen.

Sieht man die Anfangsströme als Stromimpulse an, die auftreten, bevor die Polarisation zur Wirkung kommt, was wegen der Trägheit des Galvanometers nur angenähert richtig ist, so kann man fragen, welche Spannung nötig ist, um einen Dauerstrom zu erzeugen, der dieselbe Größe hat, wie ein bestimmter Anfangsstrom. Die Differenz der beiden Spannungen gibt dann eine Polarisationsspannung, die einer bestimmten erregenden Stromstärke und einem bestimmten Sondenzustand entspricht, die aber noch einen veränderlichen Sondenwiderstand bzw. dessen Produkt mit der Stromstärke enthält. Die Kurven *f* der Fig. 6 geben so für eine Stromstärke von $0{,}05 \cdot 10^{-6}$ Amp. eine Spannung von etwa 11 Volt. Ein Anfangsstrom dieser Größe wird nämlich durch eine angelegte Spannung von 7 Volt geliefert, während zur Erzeugung einer ebenso großen Dauerstromstärke 18 Volt nötig sind. In der umgekehrten Stromrichtung erhält man etwa 12 Volt nach derselben Methode.

Auch mit Hilfe der Eigenströme kann man in ähnlicher Weise angenähert eine Polarisationsspannung angeben, die aber auch ungefähr dieselben Fehler enthält. Wenn der Widerstand zwischen den Sonden einwandfrei zu bestimmen wäre, so wäre es ein leichtes, aus den beobachteten Eigenströmen auf die entsprechenden Eigenspannungen zu schließen, wenn die Trägheit des Galvanometerausschlages in Betracht gezogen wird. Da der Sondenwiderstand aber eine sehr unbestimmte und veränderliche Größe ist, kann man nur durch einen Umweg zur Bestimmung der Polarisationsspannungen aus den Eigenströmen gelangen, indem man wieder die Anfangsströme als polarisationsfrei annimmt. Das Maximum der Eigenströme (Figg. 4 und 7) liegt bei derselben in Betracht gezogenen Beobachtungsreihe *f* bei etwa $0{,}09 \cdot 10^{-6}$ Amp. in beiden Richtungen. Sieht man auf den Figg. 3 und 6 nach, welche Spannung einer Anfangsstromstärke (*f*) von $0{,}09 \cdot 10^{-6}$ Amp. entspricht, so kommt man in der einen Stromrichtung zu 13, in der andern zu 9 Volt, welche Werte als Eigenspannungen zu bezeichnen sind.

Untersucht man die Polarisationsspannungen an Kurven, die mit Sonden erhalten wurden, von denen eine frisch geschmirgelt worden war, so kommt man zu Werten, die noch

mehr voneinander abweichen. Aus der Beobachtungsreihe *g* ergibt sich durch Differenz der Spannungen, die zu Anfangs- und Dauerstromstärke von derselben Größe gehören, in der Richtung mit der Vergleichssonde als Kathode (Fig. 6) im Maximum bei 0,1 bis 0,2 · 10^{-6} Amp. etwa 4,5 Volt, während in der anderen Stromrichtung, in der die Sonde mit frisch geschmirgelter Oberfläche Kathode war (Figg. 2 und 3), höchstens etwa 0,5 Volt zu errechnen ist.

Bei Ermittlung der Polarisationsspannungen aus den Eigenströmen hat man zu beachten, daß diese in der den erregenden Strömen entgegengesetzten Richtung fließen, und daß daher die Eigenströme der Fig. 4 mit den Anfangsströmen der Fig. 6 bzw. 5 und umgekehrt die Eigenströme der Fig. 7 mit den Anfangsströmen der Fig. 3 bzw. 2 zu vergleichen sind. So erhält man für die Beobachtungsreihe *f* in der einen Richtung etwa 4, in der anderen etwa 2 Volt.

Man könnte zur Folgerung gelangen, daß durch den veränderlichen Sondenwiderstand die aus den Eigenströmen berechneten Polarisationsspannungen zu klein und die aus den Rückgängen geschlossenen zu groß sind, durch welche Einengung die Ergebnisse sicherer würden. Derlei Überlegungen sind aber wohl erst dann gestattet, wenn es gelingt, den großen Fehler, der durch die Trägheit des Galvanometers entsteht zu vermeiden; denn durch diese Trägheit entzieht sich gewiß ein großer Teil der entstehenden bzw. abklingenden Polarisation der Beobachtung.

Noch eine dritte Möglichkeit für den Rückschluß auf die Größe der Polarisationsspannungen scheint sich zu ergeben, auf die besonders die Betrachtung der Kurven *c* und *g* in Fig. 2 führt, deren anfängliche Einbuchtung mit späterem geradlinigen Verlauf auffällt. Am deutlichsten tritt dies in Kurve *g* hervor, die über 10 Volt, wie erwähnt, geradlinig weiterläuft, und zwar in einer Richtung, deren Fortsetzung nach links angenähert durch den Nullpunkt führt. Es wäre nun möglich, daß diese Gerade die Charakteristik ohne Polarisation darstellt, durch deren Vergleich mit den dazugehörigen Dauer- und Eigenströmen in der beschriebenen Weise auf die Polarisation geschlossen werden muß, während die Kurve der Anfangsströme bereits durch die rasch ausgebildete Polarisation beeinflußt ist. Die Differenz der zu dieser Geraden und zu den

Dauerströmen gleicher Größe gehörigen Spannungen gibt dann im Maximum eine Spannung von etwa 4 Volt.

Diese Darlegungen sollen hauptsächlich auch zeigen, daß die Polarisationsspannungen wesentlich von der erregenden Spannung bzw. Stromstärke abhängen. In der von S. Arrhenius angesetzten Gleichung:

$$e = a + bi + ci^2 + \ldots.$$

ist also die Größe a keine Konstante, sondern abermals von i abhängig; sie ist immer kleiner als die einen Dauerstrom erregende Spannung, weshalb, wie Hittorf und A. Schuster fanden, selbst die geringste angelegte Spannung einen Querstrom durch die Geisslerentladung zu treiben imstande ist was ich bestätigen konnte. Sie ist aber im allgemeinen nicht gleich Null zu setzen, wie Arrhenius meinte, da sie als Eigenspannung beobachtbar auftritt. Wie Arrhenius sehr richtig annahm, entzieht sie sich durch die rasche Depolarisation leicht der Beobachtung.

Meine Untersuchungen über den Sondenwiderstand haben aber auch gezeigt, daß die obige Gleichung nicht ohne weiteres die Charakteristik der beobachteten Ströme darstellt, da der Sondenwiderstand in hohem Grade von der Vorbehandlung der Sonden abhängt. Es geben daher leider die bisherigen Untersuchungen über Ionisation und Leitfähigkeit im Geisslerrohr keinen Aufschluß über die Verhältnisse des Gases zwischen den Sonden, da hierbei der Sondenwiderstand eine große Aufmerksamkeit verdient, was bisher nicht berücksichtigt wurde. Auch meine eigenen Angaben (l. c.) über die Ionendichte im Geisslerrohr bedürfen einer Richtigstellung wegen der unerwartet großen Polarisationserscheinungen, die in nicht zu berechnenden Maße die Querströme beeinflussen. Es wird eine genaue Kenntnis der Polarisation im Geisslerrohr nötig sein, bevor mit Hilfe von Querströmen aussichtsreiche Untersuchungen über die Ionisation angestellt werden können.

Es wäre noch vor allem lohnend, den Einfluß von Druck, Stellung der Sonden zu den Leuchtgebilden und verschiedener anderer Gase auf die Polarisation zu studieren. Auch wäre zu überlegen, inwieweit die lichtelektrischen Erscheinungen die hier beschriebenen beeinflussen. Doch veranlassen mich verschiedene Umstände, meine diesbezüglichen Untersuchungen bis auf weiteres zu unterbrechen.

Zusammenfassung.

1. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Methode angegeben, mit der es gelingt, eine der elektrolytischen ähnliche Polarisation im Geisslerrohr nachzuweisen, die sich in mehrfacher Weise äußert.

2. Es wurde gefunden, daß an den Metallen Cu, Pb, Pd, Al und Pt-Ir sowohl in einer Entladung in Luft, als auch in Wasserstoff eine derartige Polarisation auftritt, die bedeutend von der Oberflächenbeschaffenheit, weniger von der chemischen Natur der erwähnten Materialien abhängt.

3. Die Polarisationserscheinungen hängen von der erregenden Spannung (bzw. Stromstärke) ab und weisen ein Maximum auf, dessen Lage und Größe von der Vorbehandlung der Sonden (Elektroden) bedingt wird. Insbesondere der Zustand der kathodischen Sonde ist von Einfluß auf die Polarisation.

4. Die Größe der durch Polarisation hervorgerufenen elektromotorischen Gegenkräfte läßt sich mit der beschriebenen Versuchsanordnung nicht feststellen, wohl aber wurde mit Sicherheit gefunden, daß sie die bei der Elektrolyse gewohnte Größenordnung von 2 Volt im allgemeinen ganz wesentlich überschreiten.

5. Daß die hier aufgefundene Polarisation in früheren Arbeiten meist übersehen wurde, dürfte im raschen Abklingen der auftretenden Gegenströme bzw. Gegenspannungen begründet sein.

6. Die Polarisationserscheinungen sind um so geringer, je stärker die betreffende Beobachtungsstelle des Geisslerrohres ionisiert ist, woran vielleicht die raschere Depolarisation Schuld trägt. Ebenso wird durch höheren Entladungsstrom die beobachtbare Polarisation heruntergedrückt.

7. Die von ein und derselben Querspannung durch das Geisslerrohr geschickten Ströme sind nicht in beiden Richtungen gleich, sondern besonders vom Zustande der Kathode abhängig.

8. Es wird vorgeschlagen, die beobachteten Erscheinungen durch eine besonders an der Kathode sich ausbildende Gashaut mit kondensatorartiger Wirkung zu erklären.

Physikalisches Institut der Universität Graz.

(Eingegangen 3. Januar 1919.)

Anmerkung bei der Korrektur:

Die Vermutung, daß die lichtelektrischen Erscheinungen die im vorstehenden beschriebenen beeinflussen, gewinnt an Bedeutung, nachdem Davis und Goucher (Phys. Rev. **10**. p. 101. 1917) den starken lichtelektrischen Effekt des Glimmlichtes auf eintauchendes Metall entdeckt haben, wie ich in einer Fußnote von R. Holm (Phys. Zeitschr. **19**. p. 550. 1918) entnehme.

2. *Hamiltonsches Prinzip der elektromagnetischen Grundgleichungen im Innern ponderabler Materie;*

von Walter Dällenbach.

Die in einer früheren Arbeit[1]) durch Mittelwertsbildung aus den Gleichungen im leeren Raume gewonnenen, allgemein kovarianten Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes im Innern ponderabler Materie sollen aus einem Hamiltonschen Prinzipe abgeleitet werden in derselben Weise, wie das durch Weyl[2]) für das Vakuum geschehen ist.

Der einfacheren Benennung wegen beschränke ich mich auf ein Koordinatensystem, in dem die spezielle Relativitätstheorie gilt. Der Übergang zu den allgemein kovarianten Gleichungen ist hier bloß formaler Natur und an den Resultaten leicht vorzunehmen.

Für die *Hamiltonsche Funktion* machen wir den naheliegenden Ansatz[3])

$$(1) \qquad H = \varphi_\alpha J^\alpha + \frac{1}{2}\int_0^F \{f^{\alpha\beta} + m^{\alpha\beta}\}\, df_{\alpha\beta} + K.$$

Dann bedeuten im Sinne der Elektronentheorie $J^\alpha = \overline{\varrho_0 u^\alpha}$ den „wahren Strom" und φ_α den Mittelwert des elektromagnetischen Viererpotentials. Im Integranden des zweiten Terms sind $f^{\alpha\beta}$ und $m^{\alpha\beta}$ die laufenden Werte der Zustandsgrößen

---

1) W. Dällenbach, Die allgemein kovarianten Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes im Innern ponderabler Materie vom Standpunkte der Elektronentheorie. Ann. d. Phys. 58. p. 523. 1919 Ihre Kenntnis setze ich in der Folge voraus.

2) H. Weyl, Zur Gravitationstheorie. Ann. d. Phys. 54. p. 117. 1918, insbesondere § 1.

3) In der Bezeichnung im Anschluß an A. Einstein, Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie. Ann. d. Phys. 49. p. 769. 1916 lasse ich die Summenzeichen weg.

„makroskopisches Feld" $F^{\alpha\beta}$ und „Polarisation" $M^{\alpha\beta}$. Das Feld leitet sich in bekannter Weise

$$F_{\alpha\beta} = \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \varphi_\beta}{\partial x_\alpha} \tag{2}$$

vom Potential ab, woraus als mathematische Identität das Induktionsgesetz

$$\frac{\partial F_{\alpha\beta}}{\partial x_\gamma} + \frac{\partial F_{\beta\gamma}}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial F_{\gamma\alpha}}{\partial x_\beta} = 0 \tag{3}$$

folgt. Die Polarisation ergibt sich nach Formel (IId) der zitierten Abhandlung[1]) als ein Konfigurationsintegral über Lagen und Geschwindigkeiten der Mikroladungen der Moleküle, die die Materie konstituieren.

$$M^{\alpha\beta} = \frac{\varrho_0}{2}(u^\alpha x^\beta - u^\beta x^\alpha). \tag{4}$$

Das Integral $\int_0^F$ im Ausdrucke für H ist zu erstrecken vom Polarisationszustande Null bis zu den tatsächlich vorhandenen Werten der Zustandsgrößen, und zwar *auf dem Wege, den die Materie wirklich durchlaufen hat.* Damit umspannen wir auch Körper, die Hysterese zeigen; denn, was wir allein noch voraussetzen, ist, daß einem zeitlichen Verlaufe des Feldes $F_{\alpha\beta}$ ein ganz bestimmter zeitlicher Verlauf der Polarisation $M^{\alpha\beta}$ zugeordnet sei.

K endlich bezeichne die von den elektromagnetischen Zustandsgrößen *unabhängige* Weltdichte der Wirkung.

Für jede an den Grenzen des Weltgebietes G verschwindende Variation soll $\int_G H\,dt$ stationär sein.

1. Erteilen wir insbesondere dem Viererpotential φ_α die am Rande verschwindende Variation $\delta\varphi_\alpha$, so erhalten wir die noch fehlenden *Maxwell-Lorentzschen Feldgleichungen.* Der wahre Strom J^α wird dabei unverändert festgehalten, dagegen erleide die Polarisation $M^{\alpha\beta}$ in jedem Weltpunkte den Zuwachs, der kraft der Materialgleichungen dem Feldzuwachs

$$\delta F_{\alpha\beta} = \frac{\partial \delta\varphi_\alpha}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \delta\varphi_\beta}{\partial x_\alpha} \tag{5}$$

entspricht. Es ist dann

1) W. Dällenbach, l. c. p. 532.

$$\delta \int_G H\,dt = \int_G \left\{ J^\alpha\,\delta\varphi_\alpha + \frac{1}{2}(F^{\alpha\beta} + M^{\alpha\beta})\,\delta F_{\alpha\beta} \right\} dt = 0$$

oder wegen (5) nach partieller Umformung

$$= \int_G \left\{ J^\alpha - \frac{\partial}{\partial x_\beta}(F^{\alpha\beta} + M^{\alpha\beta}) \right\} \delta\varphi_\alpha\,dt = 0,$$

so daß

$$\frac{\partial(F^{\alpha\beta} + M^{\alpha\beta})}{\partial x_\beta} = J^\alpha. \tag{6}$$

2. Es erfahre die Substanz bei festgehaltenem Felde die über das Gebiet G beliebige, am Rande verschwindende, physikalisch kleine Weltverschiebung mit den Komponenten $\xi^\varkappa$. Sie liefert uns die *ponderomotorische Kraftdichte*. Es ist

$$\delta \int_G H dt = \delta \int_G \varphi_\alpha J^\alpha\,dt + \delta \int_G dt \int \frac{1}{2} m^{\alpha\beta}\,df_{\alpha\beta} + \int_G \varkappa_\varkappa \xi^\varkappa\,dt = 0, \tag{7}$$

Die aus der Wirkungsdichte K entspringende Kraftdichte $\varkappa_\varkappa$ wird der elektromagnetischen Gleichgewicht halten.

Zur Variation des ersten Terms ist zu bemerken, daß J^α selbst ein Mittelwert

$$J^\alpha = \overline{\varrho_0 u^\alpha} = \frac{1}{\int_g dt} \int_g \varrho_0 u^\alpha\,dt$$

oder wegen

$$\varrho_0 u^\alpha\,dt = de\,ds\,u^\alpha = de\,dx_\alpha$$

wird

$$J^\alpha = \frac{1}{\int_g dt} \int_g de\,dx_\alpha.$$

g ist ein physikalisch kleines Weltgebiet, und das Integral im Zähler ist zu erstrecken über die innerhalb g verlaufenden Weltlinienstücke all der Mikroladungen, die zum wahren Strome beitragen. Wird g von der Verschiebung $\xi^\varkappa$ mitgenommen, so ist

$$\delta\{J^\alpha\,dt\} = \delta\left\{\frac{dt}{\int_g dt}\right\} \int_g de\,dx_\alpha + \frac{dt}{\int_g dt} \int_g de\,\delta\{dx_\alpha\}$$

$$= \text{null} + J^\beta \frac{\partial \xi^\alpha}{\partial x_\beta} dt,$$

falls wir $\frac{\partial \xi^\alpha}{\partial x_\beta}$ in erster Annäherung über g konstant setzen.

Somit wird

$$\delta \int_G \varphi_\alpha J^\alpha d t = \int_G \left\{ \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\beta} J^\alpha \xi^\beta + \varphi_\alpha J^\beta \frac{\partial \xi^\alpha}{\partial x_\beta} \right\} d t ,$$

oder nach partieller Umformung des zweiten Gliedes, Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial J^\beta}{\partial x_\beta} = 0$$

der Elektrizität und anderer Benennung der Indizes

$$= \int_G - F_{\varkappa\alpha} J^\alpha \xi^\varkappa d t .$$

Bezeichnet $\overset{*}{\delta} a$ die Variation einer Größe a in ein und demselben Weltpunkte, δa dagegen die Änderung, die a erfährt, wenn wir mit der Verschiebung $\xi^\varkappa$ mitgehen, so gilt

$$\delta a = \overset{*}{\delta} a + \frac{\partial a}{\partial x_\varkappa} \xi^\varkappa .$$

Es ist somit das zweite Glied in Gleichung (7)

$$= \int_G d t \left[\delta \frac{1}{2} \int_0^F m^{\alpha\beta} d f_{\alpha\beta} - \frac{\partial}{\partial x_\varkappa} \left\{ \frac{1}{2} \int_0^F m^{\alpha\beta} d f_{\alpha\beta} \right\} \xi^\varkappa \right] .$$

Die Operation δ, die sich auf *ein und dasselbe* Stückchen Substanz bezieht, ist derart durchzuführen, *daß die Materialgesetze*, die den zeitlichen Verlauf der Polarisation in Funktion des zeitlichen Verlaufes des Feldes bestimmen *durch die Variation nirgends verletzt werden*, d. h. wohl ist der *Mittelwert* der Weltverschiebung — es sei dieser $\xi^\varkappa$ selbst — eine beliebige, stetige usw., am Rande verschwindende Funktion der Koordinaten, dagegen sei die *mikroskopische Schwankung* von $\xi^\varkappa$ (Abweichung vom Mittelwert), die die Verzerrung des einzelnen Moleküls bedingt, derart gewählt, daß dabei die Polarisation $M^{\alpha\beta}$ [Gl. (4)] des betrachteten Materiestückchens gerade um so viel wächst, als kraft der Materialgesetze der Zunahme

$$\frac{\partial F^{\alpha\beta}}{\partial x_\varkappa} \xi^\varkappa$$

des Feldes entspricht, die durch die Translation der Materie um $\xi^\varkappa$ verursacht wird. Es ist also

$$\delta \left\{ \frac{1}{2} \int_0^F m^{\alpha\beta} d f_{\alpha\beta} \right\} = \frac{1}{2} M^{\alpha\beta} \frac{\partial F_{\alpha\beta}}{\partial x_\varkappa} \xi^\varkappa .$$

Damit wird endgültig:

$$\delta \int_G H\,dt = \int_G \Big[-F_{\varkappa\alpha} J^\alpha + \frac{1}{2} M^{\alpha\beta} \frac{\partial F_{\alpha\beta}}{\partial x_\varkappa} - \frac{\partial}{\partial x_\varkappa} \Big\{ \frac{1}{2} \int_0^F m^{\alpha\beta}\, df_{\alpha\beta} \Big\} + \varkappa_\varkappa \Big] \xi^\varkappa\, dt = 0 .$$

Die Kraftdichte $K_\varkappa$ ergibt sich also zu

$$\varkappa_\varkappa = F_{\varkappa\alpha} J^\alpha - \frac{1}{2} M^{\alpha\beta} \frac{\partial F_{\alpha\beta}}{\partial x_\varkappa} + \frac{\partial}{\partial x_\varkappa} \Big\{ \frac{1}{2} \int_0^F m^{\alpha\beta}\, df_{\alpha\beta} \Big\}$$

Dieser Ausdruck stimmt überein mit Formel (11) der zitierten Abhandlung[1]) und läßt sich, wie dort gezeigt wurde, vom Impulsenergietensor

$$T_\varkappa^\beta = F_{\varkappa\alpha} (F^{\alpha\beta} + M^{\alpha\beta}) + \delta_\varkappa^\beta \frac{1}{2} \int_0^F (f^{\alpha\beta} + m^{\alpha\beta})\, df_{\alpha\beta}$$

ableiten.

Zürich, November 1918.

---

1) W. Dällenbach, l. c. p. 542.

(Eingegangen 26. November 1918.)

3. *Untersonnen und Lichtsäulen an Sonne und Mond;*

von Karl Stuchtey.

Solange Lichtsäulen und Untersonnen als meteorologisch-optische Erscheinungen bekannt sind, hat wohl niemals ein Zweifel über den letzten Grund ihres Zustandekommens bestanden; beide Erscheinungen werden auf die Reflexion der Lichtstrahlen von Sonne oder Mond an den Flächen in der Luft vorhandener Schneekristalle zurückgeführt. Über die Lichtsäulen finden sich schon Erklärungsversuche mit exakter Berechnung der Wege der einzelnen Lichtstrahlen nach ihrer Reflexion an den Kristallflächen bei Galle[1]), jedoch ist seine Schlußweise über die Entstehung der schmalen, bis zu 30° langen, wenig über den Sonnendurchmesser verbreiterten Lichtsäulen nicht hinreichend. Pernter[2]) zieht für die Entstehung der Lichtsäulen über 20° Länge bei einem Sonnenstand im Horizont oder niedriger einmalige Reflexion an den um 10° schaukelnden Eiskristallen heran, bei größerer Länge muß er zu ihrer Erklärung zu mehrmaliger Reflexion seine Zuflucht nehmen, wobei auch ihm schon der hierdurch bedingte Lichtverlust zu Bedenken über die Richtigkeit dieser Erklärung Veranlassung gibt. Vor allem sind nach Pernter die Lichtsäulen bei hohem Sonnenstand nur durch mehrfache Reflexion zu erklären. Nach den bisherigen Beobachtungen müssen aber regelmäßig vorkommende Schaukelungen der erzeugenden Eisgebilde bis zu maximalen Amplituden von 10° und mehr als ausgeschlossen gelten. Es kommen entweder nur kleine Pendelungen oder volle Rotationen vor, worauf später zurückgekommen werden soll. Bei den Erklärungsversuchen des Entstehens der Lichtsäulen in den Wolken wird bei fast allen Autoren auf die ähnliche schmale und langgestreckte Form

1) Pogg. Ann. **49.** p. 255. 1840.
2) J. M. Pernter, Meteorol. Optik, p. 397—398.

der Lichtsäulen auf bewegten Wasserflächen hingewiesen, ohne aber auch hier den Grund für die nur langgestreckte nicht verbreiterte Form der Spiegelbilder anzugeben. Untersonnen, d. h. mehr oder weniger elliptisch geformte Spiegelbilder der Sonne, sind der Natur der Sache nach meistens bei Ballonfahrten beobachtet bzw. von Ballonfahrern beschrieben worden. Es mögen hier erwähnt sein die Beobachtungen bzw. Beschreibungen von Barral und Bixio[1]), W. Schmidt[2]), Bottlinger[3]), A. Wegener[4]), A. Wigand und F. Schwab[5]). Photographien sind in den Veröffentlichungen von A. Wegener[6]), A. Wigand und E. Schwab wiedergegeben. Die erste veröffentlichte, aber unerkannte Photographie einer Untersonne findet sich in Pernters Met. Optik p. 343 (dicht über dem unteren Berührungsbogen des kleinen Ringes). Der Fall der Untersonnen oder Lichtsäulen in Wolken ist als Spezialfall eines allgemeinen Problems aufzufassen, welches die Form der Spiegelbilder irgendeiner Lichtquelle an den verschieden geneigten Spiegelelementen, welche im Raum verteilt sind, für einen an irgendeiner Stelle im Raum befindlichen Beobachter bestimmen will. Über die Lösung dieses allgemeinen Problems haben A. Wigand und Everling[7]) Mitteilungen gemacht. Diese Theorie gibt die angenähert elliptischen Formen der Spiegelbilder bei in einer Ebene verteilten Spiegelelementen wieder; auch soll diese Theorie für eine unendlich ferne Lichtquelle die kleinen Lichtsäulen oder „Schwänze" an den Untersonnen erklären, worüber jedoch keine näheren Angaben vorliegen.

Angeregt durch eigene Beobachtungen und die Veröffentlichung der Photographie einer Untersonne durch A. Wegener habe ich mich schon seit längerer Zeit mit der Erklärung der Entstehung der Untersonnen und Lichtsäulen in Wolken und damit zusammenhängenden Problemen beschäftigt. Ähnlich dem Verfahren von Galle, dessen Arbeit mir erst später

1) Compt. rend. **31.** p. 129. 1860.
2) Met. Zeitschr. **25.** p. 373. 1908.
3) Met. Zeitschr. **27.** p. 74. 1910.
4) Jahrbuch d. Luftschifferverb. 1911.
5) Phys. Zeitschr. **13.** p. 677. 1912.
6) l. c. u. A. Wegener, Thermodynamik d. Atm. Leipzig 1911.
7) Verhandl. d. D. Phys. Ges. **15.** p. 237—239; 1117—1119. 1913.

durch ein Zitat in der Arbeit von E. Everling[1]) bekannt wurde, habe ich die Richtungen der von den einzelnen Elementarspiegeln der Eiswolke reflektierten Lichtstrahlen und damit die Form der Spiegelbilder für bestimmte Neigungen der reflektierenden Flächen berechnet. So gelangte ich zu einer einfachen Erklärung und Übersicht über die gesamten Erscheinungen der Untersonne und Lichtsäulen mit allen Einzelheiten und Sonderheiten, unter einfacher Zugrundelegung des Reflexionsgesetzes.

Im folgenden sei diesen Überlegungen Raum gegeben. Wir wollen zunächst die Sonne als punktförmige Lichtquelle betrachten und später die Änderungen untersuchen, welche durch die Sonne als ausgedehnte Lichtquelle von 32′ Durchmesser bedingt sind.

Wir denken uns eine Kugelschale um den Beobachter als Mittelpunkt mit unendlich großem Radius. Die reflektierenden Flächen der Eiskristalle sollen gegen den Horizont beliebig geneigt sein können. Alle einzelnen Spiegelelemente derselben Neigung und Richtung können wir uns für unsere Überlegungen in einem Spiegel vereinigt denken, welcher sich um den Mittelpunkt der Kugel nach allen Seiten hin drehen kann. Ob in Wirklichkeit das eine Spiegelelement im Raum unterhalb oder oberhalb dieses Ersatzspiegels liegt, kommt für die beobachtete Form der Spiegelbilder der unendlich fernen Lichtquelle nicht in Betracht, da ja das Spiegelbild selbst im Unendlichen liegt. Es wird nur das dem Ersatzspiegel parallele spiegelnde Element in dem einen Fall näher am Beobachter liegen als im andern Fall.

Für die Berechnung gelten folgende Bezeichnungen:

z = Zenitdistanz der Sonne.

Für das spiegelnde Element:

Δ = Winkel zwischen der Normalen der reflektierenden Fläche und dem Kugeldurchmesser Zenit-Nadir, gezählt von 0—180° (Δ ist zugleich auch die Neigung der reflektierenden Fläche unter den Horizont).

D = Azimut der geneigten Normale der reflektierenden Fläche, gemessen vom Sonnenvertikal aus 0—360° rechtsläufig (vom Mittelpunkt der Kugel aus gesehen).

---

1) Verh. d. D. Phys. Ges. 15. p. 1117. 1913.

Virtuelles Sonnenbild:

L = Entfernung vom Zenit, 0—360°.

E = auf den Sonnenvertikal reduziertes L = Entfernung vom Zenit bis zum Schnittpunkt des Großkreises durch das virtuelle Sonnenbild, welcher senkrecht auf dem Sonnenvertikal steht, 0—360°.

B = Entfernung des virtuellen Sonnenbildes vom Sonnenvertikal, gemessen in dem oben genannten Großkreis, 0—360°, rechtsläufig.

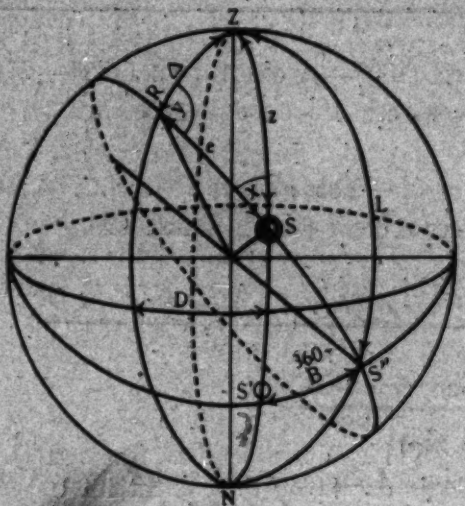


Fig. 1.

In der Fig. 1 bedeuten außerdem

S = Sonne.

S' = virtuelles Sonnenbild bei horizontal liegender spiegelnder Fläche ($A = 0$).

S'' = virtuelles Sonnenbild für beliebige Neigung der reflektierenden Fläche, also für beliebiges A und D.

R = Schnittpunkt der Normalen auf der reflektierenden Fläche im Kugelmittelpunkt mit der Kugelschale.

Für die Hilfsrechnung bedeutet x den Winkel zwischen Sonnenvertikal und jeweiliger Großkreisspur der Reflexionsebene.

y = Winkel zwischen Großkreisspur der Reflexionsebene und Spur des Großkreises durch Zenit-Pol der Spiegelnormale.

e = Einfallswinkel für die Strahlen bei jeweiliger Neigung der reflektierenden Fläche.

Die für die Zeichnung der Lichtkurven für beliebig geneigte spiegelnde Flächen bequemen Koordinaten B und L bzw. E berechnen sich nun wie folgt:

$$\sin(360^0 - B) = \sin x \cdot \sin(180^0 - 2e) = \sin x \cdot 2 \sin e \cos e$$

$$\cos e = \cos \Delta \cos z + \sin \Delta \sin z \cos D$$

$$\sin e = \frac{\sin D \sin \Delta}{\sin x}$$

$$-\sin B = \sin 2\Delta \sin D \cos z + \sin^2 \Delta \sin 2D \sin z.$$

Ferner:

$$\cos L = \cos(180^0 - e) \cos \Delta + \sin(180^0 - e) \sin \Delta \cos y$$

$$\cos z = \cos e \cos \Delta + \sin e \sin \Delta \cos y.$$

Subtrahiert:

$$\cos L = \cos z - 2 \cos e \cos \Delta$$

$$\cos e = \cos \Delta \cos z + \sin \Delta \sin z \cos D.$$

Also

$$-\cos L = \cos 2\Delta \cos z + \sin 2\Delta \sin z \cos D.$$

Ferner:

$$\cos E = \cos L : \cos B.$$

Wir erhalten also:

$$-\sin B = \sin 2\Delta \sin D \cos z + \sin^2 \Delta \sin 2D \sin z$$

$$-\cos L = \cos 2\Delta \cos z + \sin 2\Delta \sin z \cos D$$

$$\cos E = \frac{\cos L}{\cos B}.$$

Die Figg. 2—11 geben die Begrenzungen der entstehenden Untersonne für $\Delta = 1^0, 2^0, 3^0$ für die Zenitabstände der Sonne von 30^0, 40^0, 50^0, 60^0, 70^0, 80^0, 85^0, $87^0\,30'$, 89^0, 90^0. Für den Zenitabstand der Sonne von $87^0\,30'$, 89^0 und 90^0 ist nur die Begrenzung für $\Delta = 3^0$ gezeichnet, da sonst die Figuren zu verwirrend sein würden.

Wir erkennen an den gezeichneten Lichtkurven für konstantes Δ zunächst den außerordentlich starken Einfluß der Sonnenhöhe auf die Form der Untersonne. Für $z = 30^0$ sind die Begrenzungslinien fast kreisförmig. Die vollständige Kreisform würde für $z = 0^0$ eintreten. Dann würde

$$-\cos L = \cos 2\Delta, \qquad L = 180^0 - 2\Delta$$

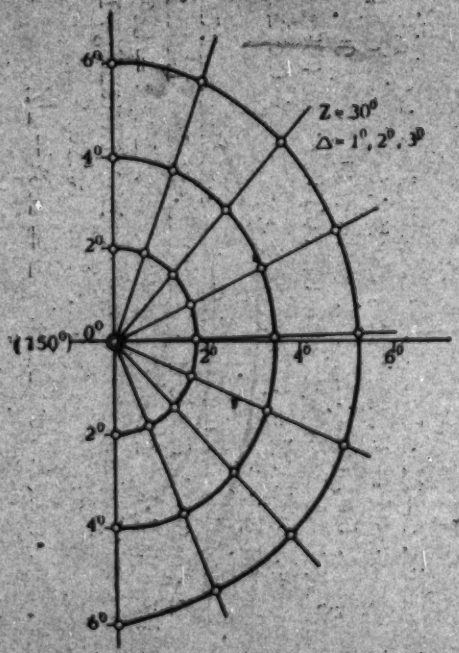


Fig. 2.

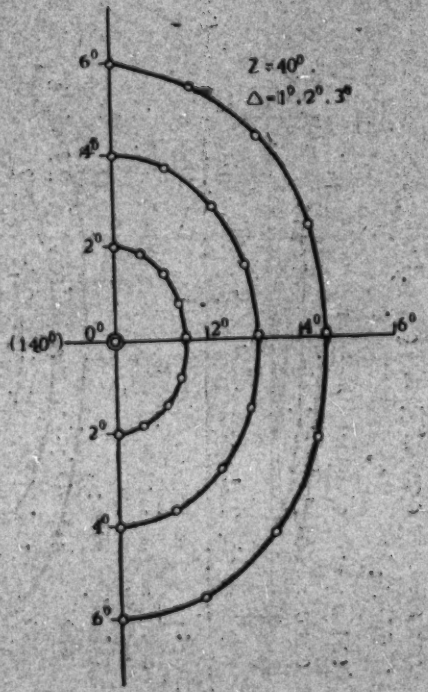


Fig. 3.

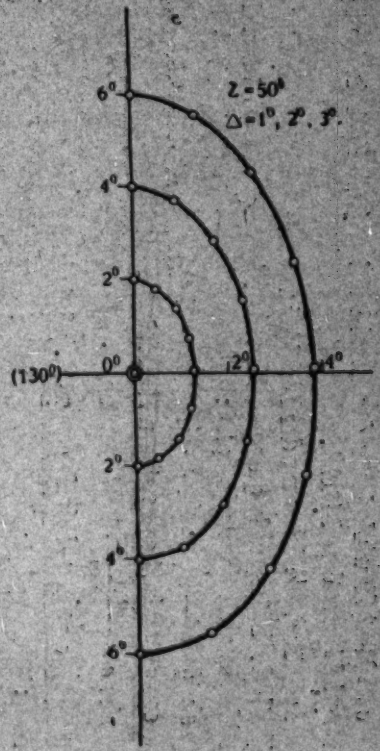


Fig. 4.

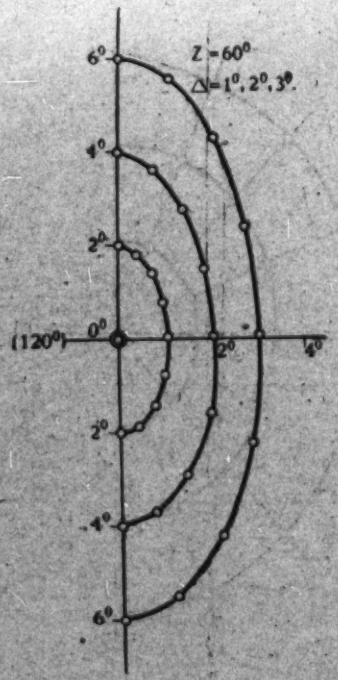


Fig. 5.

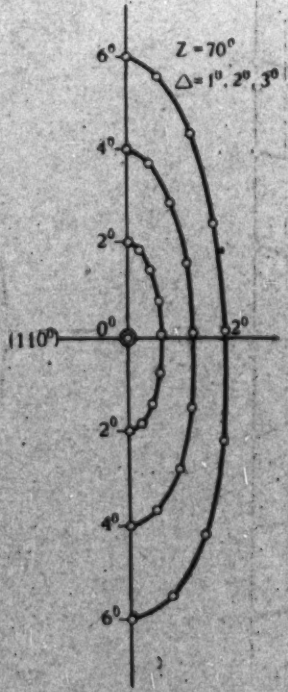


Fig. 6.

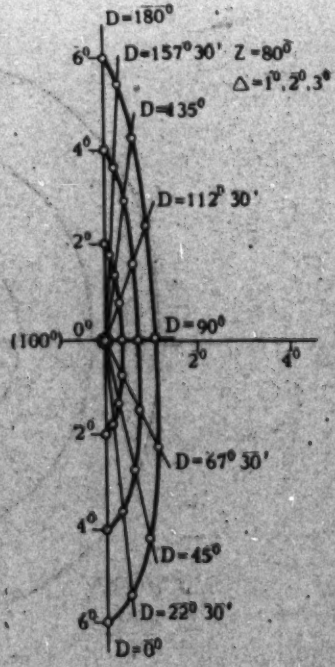


Fig. 7.

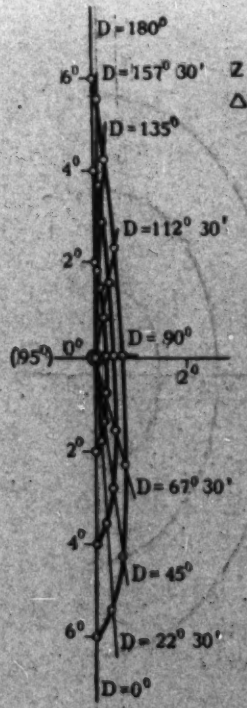


Fig. 8.

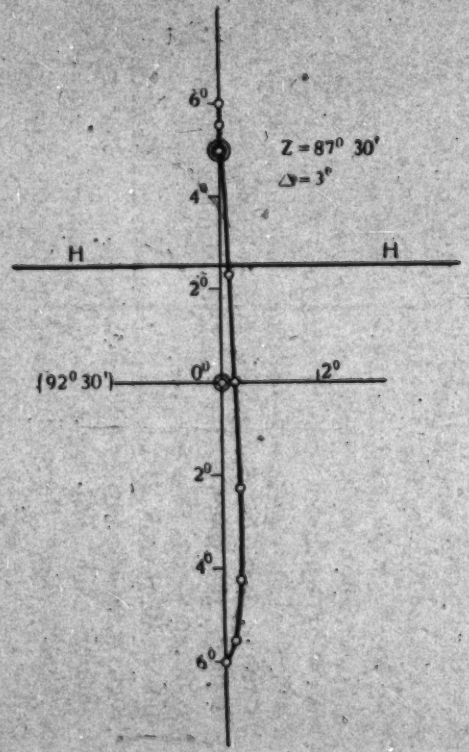


Fig. 9.

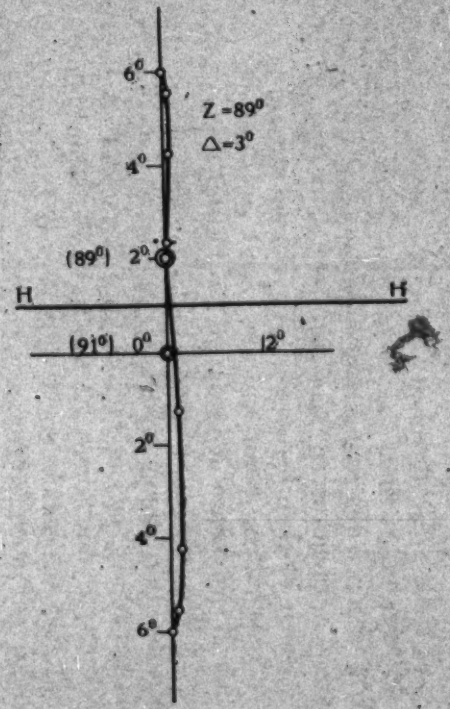


Fig. 10.

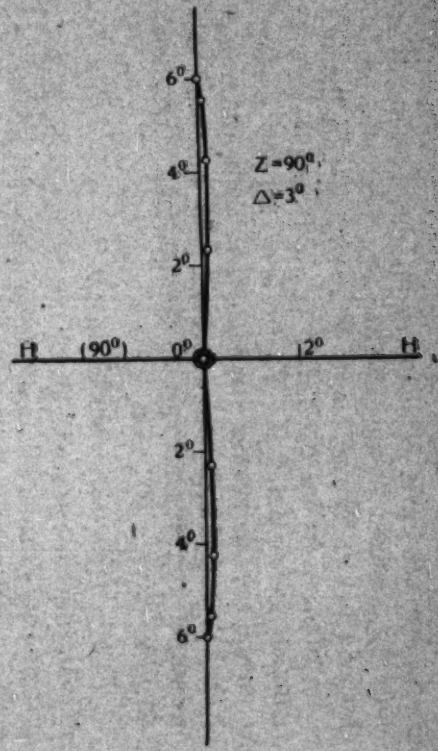


Fig. 11.

unabhängig von D. Wir erhielten dann ein kreisförmiges Spiegelbild im Nadir mit einem Radius von $2\,\Delta$. Für große Zenitabstände bleibt für konstantes Δ die Länge der Lichtkurven im Sonnenvertikal für $D = 0^0$ bzw. 180^0 immer derselbe, nämlich gleich $2\,\Delta$. Die Breite der Lichtkurven oder Untersonnenbilder, d. h. ihr Durchmesser senkrecht zum Sonnenvertikal, ändert sich aber sehr stark und zwar wird sie bei konstantem Δ für zunehmenden Zenitabstand der Sonne immer kleiner; für $z = 90^0$ wird

$$-\sin B = \sin^2 \Delta \sin 2D.$$

Dabei sind die Untersonnenbilder in der der Sonne zugekehrten Hälfte immer schmäler als an den entsprechenden Stellen in der der Sonne abgekehrten Hälfte. Für den Zenitabstand der Sonne größer als 87^0 tritt für den Wert $\Delta = 3^0$ eine Änderung der Lichtkurve ein, welche sich nicht ohne weiteres verstehen läßt. Wir erkennen den Sachverhalt leichter, wenn wir zunächst allgemein die Lichtkurven auch für größere Neigungen der reflektierenden Flächen berechnen. Wir werden uns am besten Klarheit verschaffen, wenn wir die Lichtkurven einzeln für wachsende Δ bei *einem* konstanten Zenitabstand der Sonne berechnen. Wir wählen als Zenitabstand der Sonne 80^0. Die Resultate der Berechnung sind zum Teil, so weit es zur Erkenntnis notwendig ist, in Fig. 12 eingetragen. HH bedeutet den Horizont, S die Sonne, S' das virtuelle Sonnenbild für horizontal liegende reflektierende Fläche. Wir erkennen zunächst, daß wir noch vollkommen geschlossene Lichtkurven, die nicht durch die Sonne gehen, erhalten für $\Delta = 0^0$ bis $\Delta = 10^0$. Für $\Delta = 10^0$ wird L für $D = 180^0$ gleich 80^0. Es endigt also die Lichtkurve für $\Delta = 10^0$ in der Sonne.

Sobald nun Δ größer wird als 10^0, d. h. allgemein größer als $(90^0 - z)$, so kann nicht mehr für alle Azimute D eine Reflexion an den spiegelnden Flächen eintreten. Vielmehr wird für ein gegebenes Δ bei einem bestimmten Azimut D streifender Einfall eintreten, d. h. das Spiegelbild fällt in die Sonne.

Das Azimut, für welches der streifende Einfall eintritt, ist gegeben durch $-\cos D = \operatorname{ctg} \Delta \operatorname{ctg} z$.

Für diesen Wert von D ist auch B immer gleich Null. Alle Lichtkurven, welche für $\Delta > 10^0$ oder allgemein $\Delta > (90^0 - z)$ entstehen, laufen nach *oben* gegen die Sonne spitz zu. Eine Ergänzung finden diese Begrenzungskurven in den Kurven,

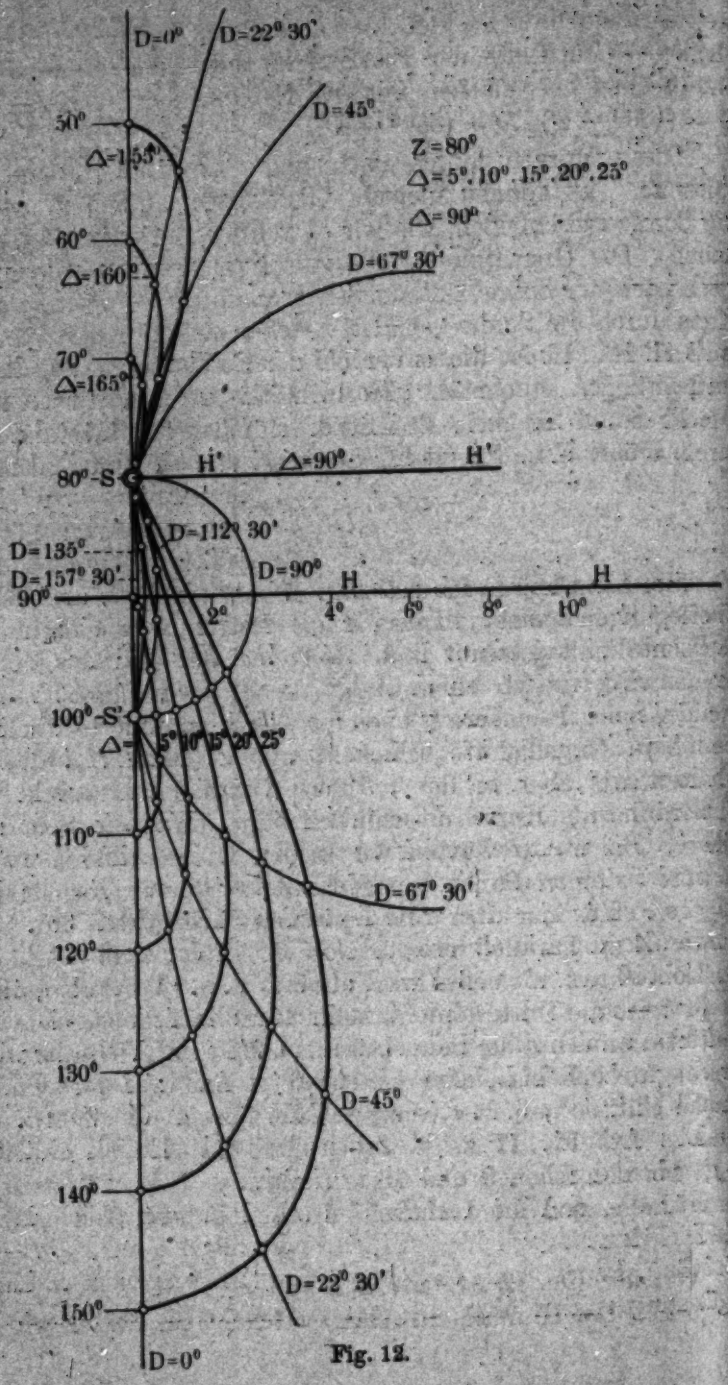

D=0°
D=22° 30'
D=45°
Z=80°
Δ=5°. 10°. 15°. 20°. 25°
Δ=90°
D=67° 30'
50°
Δ=155°
60°
Δ=160°
70°
Δ=165°
80°-S
H'
Δ=90°
H'
D=112° 30'
D=135°
D=157° 30'
90°
D=90°
H
H
2°
4°
6°
8°
10°
100°-S'
Δ= 5° 10° 15° 20° 25°
110°
D=67° 30'
120°
130°
D=45°
140°
D=22° 30'
150°
D=0°

Fig. 12.

welche nunmehr durch Reflexion an den Rückseiten der Spiegelelemente (Rückseite der Eiskirstalle) entstehen können. Sie entsprechen den Flächen mit der Neigung der Normalen von $\Delta = (180^0 - \Delta)$, $D = (360^0 - D)$.

Diese Kurven laufen nach *unten* gegen die Sonne hin spitz zu. Es können niemals Lichtkurven auftreten, welche die Sonne umschließen, wie wir es bei der Untersonne gesehen haben. Die Grenzlinie für die von unten bzw. von oben her spitz nach der Sonne zulaufenden Lichtkurven wird von einem Kreis durch die Sonne gebildet, welcher dem Horizont parallel läuft $H'H'$. Es ist dieses der bei der Beschreibung von Haloerscheinungen immer als „Horizontalkreis" bezeichnete farblose Kreis am Himmel. Er wird durch unsere Formeln gegeben für $\Delta = 90^0$, d. h. für senkrecht stehende spiegelnde Flächen.

$$-\cos L = -\cos z$$
$$L = z.$$

Alle Lichtkurven für beliebige Δ liegen, wie wir aus diesen Überlegungen ersehen, in zwei Kugelkalotten, welche durch den Horizontalkreis getrennt sind. Je kleiner der Zenitabstand der Sonne wird, um so höher steigt der Horizontalkreis, um so weniger Spiegelelemente können insgesamt reflektiertes Licht in die obere Kugelkalotte schicken; um so mehr Lichtkurven erhalten wir aber in der unteren Kugelkalotte, welche die Untersonne als Kurve umschließen ohne durch die Sonne zu gehen. Bei $z = 0^0$ hätten wir keinen Horizontalkreis mehr, er wäre in einen Punkt in der Sonne zusammengeschrumpft. Dagegen sind nun aber alle einzelnen Lichtkurven für konstantes Δ zu Parallelkreisen geworden. Für $z = 90^0$ fällt der Horizontalkreis mit dem Horizont zusammen. Wir haben überhaupt *keine* die Untersonne umschließende Lichtkurve mehr, da die Untersonne mit der Sonne zusammenfällt. Alle Begrenzungskurven für beliebige, aber konstante Δ sind in zwei symmetrische Hälften aufgelöst, welche in der Sonne mit einer Spitze enden. Die Fig. 11 zeigt diesen Fall für $\Delta = 3^0$, $z = 90^0$. Auch bei den Figg. 9 und 10 erkennt man bei noch geringer Sonnenhöhe, daß die Lichtkurven schon in zwei Teile geteilt sind.

Von der Fig. 12 ist natürlich von der Erde aus nur derjenige Teil des Himmels zu sehen, welcher über dem Horizont

liegt, vorausgesetzt, daß sich die Schneewolke genügend weit von dem Beobachter weg und bis auf den Erdboden hin erstreckt. Vom Ballon aus ist der in der Fig. 12 als unterhalb des Horizonts $H\,H$ liegende Teil zu sehen, wenn sich der Beobachter über der Wolke befindet. Befindet sich der Ballon noch innerhalb einer nicht zu dichten Wolke, so kann der Beobachter alle Erscheinungen am ganzen Himmel übersehen. Die Überlegungen bis hierher lassen folgende Resultate erkennen:

Bei beschränkten Schaukelungen der spiegelnden Flächen von $\Delta = 0^0$ bis zu einem kleinen Wert sieht

I. ein Beobachter über der Wolke

a) bei beliebiger Zenitdistanz der Sonne: Untersonne mit einer Begrenzung ähnlich den Lichtkurven in den Figg. 2—10,

b) Sonne im Horizont: Lichtsäule unter der Sonne, Länge $2\,\Delta$, Fig. 11.

II. Ein Beobachter unter der Wolke (Wolke reicht bis zum Beobachter herab)

a) Sonne im Horizont oder unter dem Horizont: Lichtsäule über der Sonne, Länge gleich $2\,\Delta$, Fig. 11.

b) Sonne in geringer Höhe über dem Horizont: Lichtsäule oberhalb und unterhalb der Sonne, Figg. 8 und 10.

Befindet sich die Sonne in größerer Höhe als Δ, so ist von der Erde aus nichts mehr zu erkennen. Bei kleinen Werten von Δ verschwindet bei der sich über den Horizont erhebenden und höher steigenden Sonne zunächst die Lichtsäule über der Sonne, dann auch die Lichtsäule unter der Sonne. Die Breite der Lichtsäulen ergibt sich für diese Fälle nur sehr wenig größer als die Breite der Sonne selbst.

Auf diese Weise lassen sich aber nicht ohne Annahme mehrfacher Reflexionen die längeren Lichtsäulen, vor allem diejenigen bei hochstehender Sonne erklären, wenn wir nicht ganz übermäßig große Pendelungen der reflektierenden Flächen annehmen wollen, wobei aber auch dann noch die Erklärung der beobachteten geringen Breite übrigbleiben würde.

Wir müssen daher, wenn wir nicht doch zu vielfacher Reflexion der Lichtstrahlen unsere Zuflucht nehmen wollen, nach anderen Gründen suchen, welche selbst bei vollen Rotationen der spiegelnden Flächen nach allen Richtungen das Zustandekommen von langen schmalen Lichtsäulen bedingen.

In den hier oben gegebenen Darstellungen ist aber schon die Lösung dieser Fragen mitenthalten.

Die vorher erörterten Kurven in Fig. 12 geben uns die Lichtkurven, auf welchen die virtuellen Sonnenbilder bei konstantem Δ, variablem D liegen. Greifen wir nun aber aus all den Lagen, welche das spiegelnde Element annehmen kann, diejenigen mit variablem Δ und konstantem D heraus und betrachten wir die dann erhaltenen Lichtkurven und ihre Lage zueinander. Wir erkennen sofort schon aus der Fig. 12, daß diese Spiegelbilder alle auf Kreisen liegen, welche durch die Sonne und Untersonne gehen. Eine einfache Ableitung ergibt als Radius R für diese Kreise $\cos R = \sin z \sin D$.

Die Mittelpunkte der Kreise haben die Koordinaten $L = 90^0$ und $B = (270^0 + D)$, d. h. die Mittelpunkte aller Kreise liegen im Horizont, alle Kreise gehen durch Sonne und Untersonne.

Wir sehen ferner: für $D = 0^0$ bzw. 180^0 wird $R = 90^0$, $B = 270^0$ bzw. 90^0, die Kreise fallen zusammen in den Sonnenvertikal.

Ferner wird für $D = 90^0$ bzw. 270^0, $R = (90^0 - z)$ bzw. $(90^0 + z)$, $B = 0^0$ bzw. 180^0.

Auch diese beiden Kreise fallen zusammen, ihr Radius ist gleich der Sonnenhöhe. Die Kreise für D fallen allgemein mit den Kreisen für $D = (360^0 - D)$ zusammen.

Für $z = 0^0$ werden alle Kreise für alle Werte von D zu Großkreisen, wir haben volle Symmetrie. Die Lichtpunkte für konstantes Δ liegen, wie oben gezeigt, auf Parallelkreisen.

Für $z = 90^0$ wird bei variablem Δ, konstantem D der Kreis für $D = 90^0$ zu einem Punkt; die Kreise für $D = 0^0$ bis 90^0 bzw. 180 bis 270^0 liegen auf der rechten Kugelhälfte, die Kreise für $D = 90$ bis 180^0 bzw. 270—360^0 liegen auf der linken Kugelhälfte. Die obere und untere Kugelhälfte sind nunmehr in bezug auf ihre Lichtkurven für konstantes Δ symmetrisch. Für $z = 80^0$ erkennen wir die Lage der Lichtkreise zueinander in der Fig. 12; ebenso erkennt man ihre Anfänge in der Untersonne in den Figg. 2, 7 und 8.

Wir bemerken nun leicht, daß für $z = 0^0$ die Winkel zwischen den Tangenten der Lichtkreise im Zenit für gleich große Azimute D gleich groß sind. Für größer werdende Zenitabstände der Sonne bleibt der Kreis für $D = 90^0$ immer senkrecht auf dem Sonnenvertikal; die Kreise für kleinere bzw.

größeren D schneiden aber den Sonnenvertikal unter immer kleiner werdenden Winkeln, je größer z wird. Bei sehr großem Zenitabstand der Sonne sind die Lichtkreise für kleine bzw. nahe an 180° grenzende Werte von D in der Nähe von S und S' sehr nahe aneinander gedrängt. Je mehr sich D dem Wert 90° nähert, um so größer werden die Winkel zwischen den Lichtkreisen, für welche sich D um gleiche Beträge ändert. Der Lichtkreis für $D = 90°$ ist der kleinste, auf welchem sich Lichtpunkte für eine volle Rotation der spiegelnden Fläche im Azimut von 90° bewegen; der Kreis für $D = 0°$ bzw. 180° ist der größte Lichtkreis (Großkreis), auf welchem sich die Lichtpunkte für eine volle Rotation bewegen. Wären nun an den zugehörigen Stellen im Raum gerade immer derartig geneigte Spiegelelemente vorhanden, daß von *jedem* Punkt innerhalb der Lichtkurve für ein gegebenes kleines Δ ein Lichtstrahl entsendet werden könnte, so würde diese Fläche für unser Auge gleich hell erscheinen, abgesehen von den Helligkeitsunterschieden, welche bei den etwas verschieden großen Reflexionswinkeln nach den Fresnelschen Reflexionsformeln bedingt sind. Nun ist aber folgendes zu bedenken: ein jeder Punkt um S' darf, wenn gleiche Helligkeit herrschen soll, nur gerade durch ein *solches* Spiegelelement besetzt sein, welches die *geeignete* Neigung im Raum hat, damit es Licht überhaupt in das Auge des Beobachters entsenden kann. Die Wahrscheinlichkeit für eine solche Verteilung und Anordnung ist sehr gering. Bei einer gewissen Dichte der Wolke ist aber die Wahrscheinlichkeit, daß mehrere Punkte in einem Augenblick oder über eine kurze Zeit, über welche das Auge summiert von den richtig geneigten Spiegelflächen besetzt sind, für die Erstreckung in dem Sonnenvertikal oder auf den Kreisen für kleine bzw. nahe an 180° grenzende D größer, als in dem kleinen Raumwinkel, welcher durch die Breite der durch die Lichtkurve begrenzten Untersonne gegeben ist. Je dünner, d. h. je lichter die Wolke ist, um so mehr wird die Zahl der Lichtpunkte in der Längsachse der Untersonne oder deren Nachbarschaft überwiegen. Für kleineren Zenitabstand der Sonne ziehen sich die Kreise für kleine bzw. 180° benachbarte D immer mehr auseinander, bis sie schließlich für $z = 0°$ die Sonne bzw. Untersonne mit gleicher Neigung gegeneinander durchsetzen. Demgemäß wird auch bei kleineren Zenitabständen die Helligkeit

um die Untersonne herum gleichmäßiger sein, d. h. kein wesentlicher Unterschied mehr in der Helligkeit in der Länge und Breite herrschen.

Wir haben bisher mit einer punktförmigen Lichtquelle gerechnet. Wie ändern sich die Verhältnisse nun, wenn wir den Einfluß der ausgedehnten Lichtquelle von 16′ Radius berücksichtigen. Streng genommen müßten wir für jede in Betracht kommende Zenitdistanz der Sonne von $z - 16'$ bis $z + 16'$ die Lichtkurven für konstante Δ berechnen. Da aber die geringen Unterschiede in der Sonnenhöhe zu vernachlässigen sind, und die Verbreiterung der Lichtquelle um 16′ auch nur eine einfache Verbreiterung des horizontalen Durchmessers der Untersonne von 16′ nach rechts und links hervorruft, so erhalten wir die wirkliche äußere Begrenzung der Lichtkurve, für ein maximales Δ wenn wir die früher für die punktförmige Lichtquelle berechnete Kurve um einen kleinen Kreis von 16′ Radius, welcher die punktförmige Untersonne für $\Delta = 0^0$ ersetzt, herumführen. Wir erkennen dann, daß alle Spiegelelemente von konstantem Δ und D, welche innerhalb eines Raumwinkels von 32′ liegen, nunmehr Licht nach dem Beobachter reflektieren (Fig. 13). Diese Raumwinkel greifen nun aber wiederum um so mehr übereinander, 1. je kleiner Δ ist und 2. je näher die Lichtkreise für konstantes D aneinander liegen. Die vorhin schon für die punktförmige Lichtquelle erklärten Helligkeitsunterschiede müssen nunmehr bei ausgedehnter Lichtquelle noch besser bemerkbar sein. Das Bild wird im Sonnenvertikal oder dessen nächster Nachbarschaft heller als in der Richtung des senkrecht durch diesen Punkt gehenden Großkreises. Je kleiner die nur vorhandenen Neigungen der spiegelnden Flächen sind, um so weniger werden die Helligkeitsunterschiede bemerkbar sein, je größer diese aber werden, um so mehr machen

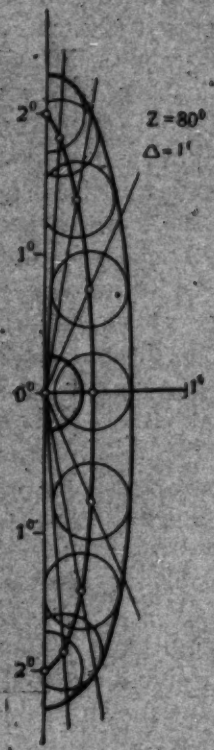


Fig. 13.

sie sich geltend. Bei Pendelungen, welche wenig über die Größe des Halbmessers der Sonne herausgehen, wird noch überall eine fast gleichmäßige Helligkeit herrschen, so daß Formen ähnlich denen der Figg. 2—11 resultieren.

Betrachten wir nun die Photographien einer Untersonne in der genannten Beschreibung von A. Wigand und F. Schwab und die hier in Fig. 14 wiedergegebene Photographie[1]) einer

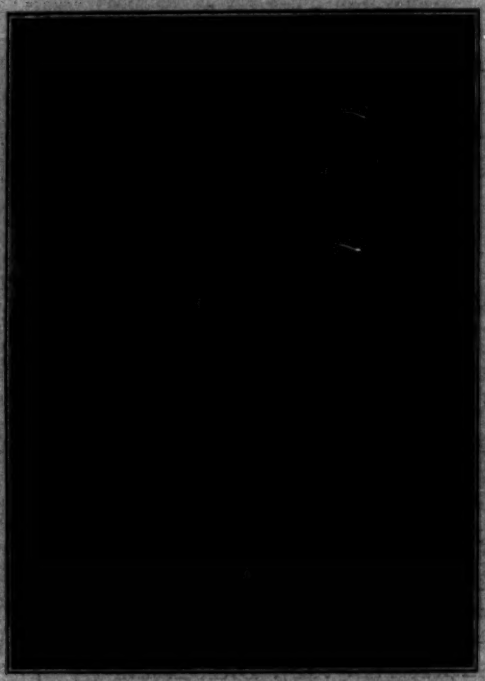


Fig. 14.

Untersonne, welche bei einer Sonnenhöhe von etwa 55° gemacht worden ist. Bei allen diesen Photographien erkennen wir in der Mitte der Erscheinung ein scharf begrenztes Sonnenbild. Dieses ist in der Photographie 14 bei $z = 35°$ fast kreisrund, nur wenig größer als 32′. Als Spiegelelemente können hier schaukelnde Flächen in Betracht, mit Amplituden von etwa 10′. Um diesen wohlbegrenzten Kern der Untersonne

1) Die Photographie verdanke ich Hrn. Dr. W. Küpper, der sie gelegentlich einer wissenschaftlichen Ballonfahrt des Düsseldorfer Luftfahrerklubs aufgenommen hat.

in Fig. 14 befindet sich nun aber noch ein Lichtschein, nach allen Seiten mit gleicher Helligkeit abfallend, welcher als „Lichtsäule" anzusprechen ist. Bei der Zenitdistanz der Sonne von 85° ist die Verteilung der Lichtkreise für konstante D eine schon fast gleichmäßige; es liegt deshalb hier kein Grund dafür vor, weshalb die Helligkeit in der Vertikalen eine wesentlich größere sein sollte als in der Horizontalen. Aus der Ausdehnung der Lichtsäule würden wir auf Amplituden der erzeugenden Spiegelflächen bis zu 45′ schließen können, wenn wir nicht überhaupt rotierende Plättchen annehmen wollen (vgl. später). Bei den Photographien von Wigand ist die Grundform eine elliptische, was sich aus der hier größeren Zenitdistanz der Sonne von 78° bzw. 70° 30′ verstehen läßt. Aus der gemessenen Breite würde sich für den hellen Kern auch auf das Vorhandensein von Oszillationen mit Amplituden von etwa 18—20′ schließen lassen. Die Lichtsäulen in der Vertikalen verraten auch hier noch das Vorhandensein von Schwankungen mit größeren Amplituden von etwa 45′, welche aber hier bei der großen Zenitdistanz der Sonnen keine wesentliche Verbreiterung über die Breite der Sonne hinaus hervorrufen können. Bei diesen Bildern müssen wir, da sich der hellere Kern immer scharf abzeichnet, ein Überwiegen von vorhandenen spiegelnden Flächen mit sehr kleinen Schwankungen voraussetzen. Ist dieses Überwiegen nicht sehr groß, so werden sich diese Flächen mit kleinen Amplituden nicht mehr geltend machen, da sich nun die Helligkeiten, hervorgerufen durch die Flächen mit großen Amplituden überlagern; auf jeden Fall verschwindet die scharfe Begrenzung. Auch bei dem Vorhandensein von Flächen, welche nur Schwankungen mit großen Amplituden ausführen, wird der Punkt der Untersonne für $\Delta = 0$ durch größere Helligkeit ausgezeichnet sein. Wir behalten aber keine scharfe Begrenzung; die Helligkeit nimmt nach außen hin ab, und zwar relativ schneller in der Horizontalen als in der Vertikalen. Ein solcher Fall liegt bei der oben erwähnten Photographie einer Untersonne von A. Wegener vor.

Was geschieht nun aber, wenn wir nur spiegelnde Flächen haben, welche volle Rotationen ausführen? Haben wir eine sehr dichte Wolkendecke, so werden wir den Punkt der Untersonne kaum durch etwas größere Helligkeit sich gegen die an

sich jetzt sehr helle Umgebung abheben sehen. Ist aber die Wolkendecke nur dünn (die schönsten Untersonnen findet man immer bei einer so dünnen Wolkendecke, daß die Erde durchschimmern kann), so können auch solche Plättchen mit vollen Rotationen eine Untersonne erzeugen. Dann werden sich in den Raumwinkeln in der Nähe der Untersonne wieder häufiger Teilchen finden, welche gerade die geeignete Stellung für eine Reflexion nach dem Beobachter haben, als weiter ab von diesen Stellen. Bei niedrigem Sonnenstand wird die Wahrscheinlichkeit für die Häufung von richtigen Stellungen in der Nähe des Vertikals größer sein als in größerer Entfernung vom Sonnenvertikal. Je dichter die Wolke wird, um so größer wird die *allgemeine* Helligkeit; ein Überwiegen der Helligkeit wird immer mehr auf den Punkt der Untersonne für $\Delta = 0°$ beschränkt, bis auch schließlich hier die Helligkeitsbevorzugung verschwindet. Es ist daher aus dem Auftreten von Lichtsäulen und Lichtschwänzen nicht mit Bestimmtheit auf Schwankungen der reflektierenden Flächen bis zu Amplituden bestimmter Größe zu schließen; dieselben können auch je nach Dichte der Wolke bei vollen Rotationen auftreten. Die Untersonne in der Photographie von A. Wegener kommt vielleicht bei vollen Rotationen zustande; die Lichtsäulen erstrecken sich hier sehr weit über den Kern in vertikaler Richtung heraus. Sie sind noch bei genauer Betrachtung des Bildes bis zu etwa 6° in der Vertikalen nach oben und unten zu finden. Bemerkenswert und zugleich stützend für die hier angegebene Theorie ist auch die Tatsache, daß die Lichtschwänze von dem Ort der Untersonne weg in der Vertikalen betrachtet, etwas breiter werden, was bei Betrachtung einer der Figuren in 7 oder 12 auch sofort verständlich wird.

Nach diesen Überlegungen können wir nun auch die langen, schmalen Lichtsäulen an Sonne und Mond erklären. Es stehe zunächst die Sonne im Horizont. Rotieren die spiegelnden Flächen, so ist je nach Dichte der Wolke eine Länge bis zu 30° oder mehr wie beobachtet möglich. Bei diesen kleinen Sonnenhöhen liegen die Lichtkreise für konstante kleine D so nahe beieinander, daß sie in der Vertikalen weit herauf eine große Helligkeit hervorrufen können; trotzdem werden aber keine wesentlichen Verbreiterungen über die Breite der Sonne eintreten, da sich die Kreise für größer werdende, dem Wert von

90° nähernde Werte von D sehr bald weit auseinander ziehen. Auch bei diesen Säulen hat man häufig eine Verbreiterung nach oben hin wahrgenommen (vgl. Pernter, Met. Optik, p. 259).

Steigt die Sonne höher, so werden sich nach oben und nach unten Lichtsäulen bilden. Mit immer größer werdenden Sonnenhöhe wird aber die Länge der Säulen immer kürzer ausfallen, da sich jetzt die Lichtkreise für konstante kleine D nicht mehr so lange nahe beieinander halten, wie es bei kleinen Sonnenhöhen der Fall ist; sie biegen schneller voneinander ab. Dadurch wird die allgemeine Helligkeit in der Nachbarschaft der betrachteten Teile des Sonnenvertikals größer. Bei den Beobachtungen der Säulen bei größeren Sonnenhöhen wird häufig eine größere Länge der Säule über der Sonne als unterhalb der Sonne gesehen, ja häufig fehlt die Lichtsäule nach unten vollkommen. Betrachten wir noch einmal die Fig 12, so sehen wir, wie hier die Lichtkreise für konstantes D in irgendeiner Entfernung unterhalb von der Sonne näher zusammen liegen als entsprechend oberhalb der Sonne. Es ist also nach unten hin die Möglichkeit für eine breitere Helligkeit gegeben, als nach oben. Es wird sich keine schmale Lichtsäule mehr ausbilden können, sondern nur eine breitere Helligkeit herrschen, welche nicht mehr als Säule zu erkennen ist. Dieses wird natürlich auch wieder je nach Dichte der Wolke verschieden sein. Allgemein muß die Helligkeit in den Säulen mit größerer Entfernung von der Sonne an Helligkeit abnehmen, da ja an diesen weiter abliegenden Stellen die Reflexionswinkel immer kleiner und damit der Betrag des reflektierten Lichts nach den Fresnelschen Gleichungen immer geringer werden.

Über die Elemente, welche die Lichtsäulen und Untersonnen erzeugen.

Scharf begrenzte, gegen die Sonne kaum vergrößerte Untersonnen werden von allen Kategorien von Schneekristallen erzeugt werden können, welche Schwankungen mit nur außerordentlich kleinen, aber konstanten maximalen Amplituden ausführen. Von den Plättchen verlangen wir unter Umständen eine fast horizontale Lage für die Erzeugung der Nebensonnen der Haloerscheinungen. Jedoch werden die Schwankungen dieser Plättchen kaum so klein sein, wie sie für die Erzeugung

der scharfen Untersonnenbilder der oben erwähnten Photographien mit maximalen Amplituden bis zu 10′ verlangt wurden. Die Plättchen könnten bei mäßig großen Schwankungen höchstens unscharfe Bilder geben, eventuell solche mit säulenartigen Verlängerungen. Nadeln werden vielleicht eher ohne Schwankungen fallen. Bei ihnen müssen wir aber dann eine solche Lagerung verlangen, bei welcher immer eine bzw. zwei gegenüberliegende Flächen horizontal liegen. Die Einnahme einer solchen Lage ist aber auch verständlich, da in diesem Fall die Nadeln außerordentlich stabil fallen müssen, wirken doch die benachbarten geneigten Flächen sehr stark dämpfend gegen Rotationen und Schwankungen. Solche Nadeln geben wahrscheinlich die spiegelnden Flächen für die scharf begrenzten kleinen Untersonnenbilder der Photographien von Wigand und der hier in Fig. 14 abgebildeten Photographie. Es wurden auch bei Gelegenheit der Beobachtung dieser Untersonne beide Male Eisnadeln in der Wolke beobachtet. Eine andere Haloerscheinung können diese Nadeln nicht hervorrufen. Veranlassung zu dem oberen Berührungsbogen des Halo von 22° bzw. für den umschriebenen Halo könnten sie erst bei Rotationen geben. Rotierende Plättchen und Schneesterne geben Veranlassung zu längeren Lichtsäulen oder je nach Dichte der Wolke auch nur zu kurzen Lichtschwänzen. Erscheinen sie an der Untersonne, so muß die Mitte der Erscheinung am hellsten sein, wie schon oben erwähnt. Rotierende Plättchen werden die Veranlassung zu den Lichtschwänzen in den Photographien Wigands gewesen sein. Ihr Vorhandensein verrät sich durch den gleichzeitig beobachteten Halo von 22°. Natürlich könnten allgemein auch rotierende Nadeln oder Prismen Veranlassung zu Lichtschwänzen an der Untersonne geben oder zu Untersonnen, welche nur aus Lichtschwänzen mit hellem Kern bestehen; jedoch müßte man dann auch gleichzeitig noch andere Haloerscheinungen beobachten. Lange Lichtsäulen an Sonne und Mond können bei dem Vorhandensein von rotierenden Plättchen Schneesternen, Nadeln und Prismen erzeugt werden. Diese Lichtsäulen werden sich aber in dem Glanze der Erscheinungen unterscheiden, je nach den Eisgebilden, durch welche sie hervorgerufen werden. Nadeln oder Prismen werden die hellsten Säulen erzeugen, da bei ihnen in einem Kristall immer 3 Paare

spiegelnder Flächen zusammengedrängt sind, gegen nur zwei wesentlich in Betracht kommende Flächen bei den Plättchen und Sternen. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein spiegelndes Element in der richtigen Stellung sich befindet, ist bei rotierenden Prismen oder Nadeln größer; zugleich aber ist auch die Gefahr, daß es durch andere Elemente verdeckt wird, geringer. Werden die Säulen durch Prismen mit senkrechten Endflächen hervorgerufen, so muß gleichzeitig mit der vertikalen Lichtsäule ein Stück des Horizontalkreises erscheinen, so daß wir ein Kreuz erhalten. In diesem Fall werden wir gleichzeitig auch den horizontalen Berührungsbogen des Halo von 22° bzw. den umschriebenen Halo erwarten können, eventuell auch den seitlich unteren Berührungsbogen des Halo von 46°. Sind gleichzeitig rotierende und schaukelnde Plättchen vorhanden, so können wir Lichtsäulen, ein Stück des Horizontalkreises, Nebensonnen des Halo von 22°, den oberen Berührungsbogen des großen Kreises und den Halo von 22° erwarten, eventuell auch den Halo von 46°.

Noch manche andere bisher beobachtete, aber nicht erklärte Erscheinungen lassen sich mit den aufgestellten Beziehungen auf ihre Entstehung hin untersuchen. Haben wir z. B. eine derartige Verteilung der spiegelnden Flächen, bei welcher Δ konstant, aber D variabel ist, so müssen schmale Lichtbänder entstehen, ähnlich den Lichtkurven in Figg. 2—11 ohne hellen Kern. So beobachtete Bottlinger eine Untersonne, welche von einem kleinen elliptischen Ring umschlossen war. Nehmen wir nun an, daß eine Anzahl von Plättchen oder Sternen im rotierenden Gleitflug fallen, so haben wir leicht die Erklärung dieses Ringes. Daß eine solche Fallbewegung möglich ist, kann man jederzeit an fallenden Papierstücken, aber auch fallenden Schneeflocken beobachten. Die im Gleitflug fallenden Plättchen behalten dauernd dieselbe Neigung gegen den Horizont und der an ihnen reflektierte Lichtstrahl wird eine annähernd eliptische Lichtkurve beschreiben. Berechnen wir aus den etwas ungenauen Angaben Bottlingers über die Größe der Durchmesser des elliptischen Ringes die Neigung der Plättchen, so erhalten wir für Δ den Wert 1° 30′—2°. Das ergibt nach unseren Formeln bei der angegebenen Sonnenhöhe eine Breite von 1° 44′ bis 2° 34′ (abzüglich Sonnendurchmesser). Wir erhielten also nach unseren

Berechnungen ein Verhältnis der großen zur kleinen Achse von 1,55 bis 1,75 : 1, welcher Wert mit dem von Bottlinger gemessenen Werten von 1,6—1,7 : 1 gut übereinstimmt.

Eine andere konstante Neigung der spiegelnden Flächen, welche mit allen Azimuten im Raum vorkommen kann, ist diejenige von 60 bzw. 120° bei nichtrotierenden Prismen oder Nadeln. Die hier erzeugten Lichtkurven müssen schräg durch die Sonne bzw. Untersonne gehen. Auch die hierdurch erzeugten schrägen Säulen sind scheinbar schon beobachtet worden und von Pernter nach Mitteilungen der Beobachter beschrieben. Am häufigsten sind sie als schiefe Bogen durch die Gegensonne gesehen worden, was auch wohl verständlich ist, da sie hier eher gegenüber der allgemeinen Helligkeit wahrnehmbar sind als in der Nähe der Sonne selbst. Häufig werden auch diese Lichtkurven in ihren sackförmigen von der Sonne abstehenden Ende nicht genügend lichtstark sein, so daß die ersten Stücke der Lichtkurven, welche durch Sonne bzw. Gegensonne gehen, sich zu scheinbaren Kreisbögen über den Himmel hin vereinigen (vgl. Pernter, Met. Optik, Figg. 58, 57, 58, 59B, 71, 72A).

Gelegentlich sind auch Lichtsäulen an Sonne und Mond beobachtet worden, welche nur sehr wenig von der Vertikalen abweichen.[1]) Diese lassen sich dann erklären, wenn wir irgendeinen Grund angeben könnten, welcher die spiegelnden Kristalle veranlaßt, nur unter einem einzigen, von dem Wert 0° oder 180° abweichenden Azimut zu rotieren. Es müßte dann, wenn z. B. die Säule oberhalb der Sonne nach rechts vom Vertikal abweicht, die Säule unterhalb der Sonne nach links hin abweichen. Das ist in der Tat auch bei den Beobachtungen von F. Weidert und A. Berson der Fall gewesen. Ferner erscheint nach ihren Beobachtungen, sowie in den photographischen Aufnahmen die Lichtsäule nicht gerade; die Richtung des letzten Endes weist in ihrer Verlängerung an der Sonne vorbei. Auch dieses ist aus unseren Annahmen zu erklären, da die Lichtkreise für konstantes Azimut der Spiegelelemente bei größerer Entfernung von der Sonne immer mehr von der Vertikalen abweichen.

1) F. Weidert u. A. Berson, Festschrift d. Firma C. P. Görz 1911.

Dieses konstant bleibende Azimut der Neigungen ließe sich vielleicht auf eine starke gleichmäßige Luftbewegung, mit welcher die Wolke bewegt wird, zurückführen. Wenn ja auch die Eiskristalle im allgemeinen mit der Luft mitbewegt werden, so werden sie doch dem Wind einen gewissen Widerstand entgegensetzen, so lange sie überhaupt noch der Schwerkraft unterliegen, also noch Fallbewegung ausführen. Man müßte dann aber voraussetzen, daß der Wind mit äußerst gleichmäßiger Stärke wehe, da sonst ein Zurückfluten der Teilchen nach allen Drehrichtungen stattfinden würde. Eine solch gleichmäßige Windbewegung treffen wir eher in großen als in kleinen Höhen.

Zur weiteren Klärung der hier behandelten Erscheinungen wäre ein reicheres photographisches Material dringend wünschenswert, so daß bei gleichzeitig gemachten Notizen über Sonnenhöhe, andere optischen Erscheinungen und Ausdehnung der Wolkendecke, genauere Berechnungen angestellt werden können, welche uns zu einer gesicherten Kenntnis über die Art des Falls der einzelnen Eiskristalle verschiedenster Art zu führen vermögen und unsere Kenntnisse über diejenigen Eiskristalle erweitern, welche allgemein optische Erscheinungen infolge Reflexion, Brechung und Beugung zeigen.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden bereits im Jahre 1914 angestellt, gelangen aber infolge meiner Teilnahme am Kriege erst jetzt zur Veröffentlichung.

Marburg i/H., Physikal. Institut.

(Eingegangen 20. Januar 1919.)

4. *Röntgenspektroskopische Präzisionsmessungen;* von *Manne Siegbahn.*

(Erste Mitteilung.)

Inhaltsverzeichnis:

1. Einleitung. — 2. Methodik. — 3. Apparatur. A. Spektrograph. B. Justierungsvorrichtungen. C. Röntgenröhre. — 4. Messungsresultate. A. Wellenlänge der $K\alpha$-Linie bei Kupfer. B. Gitterkonstante des Kalkspats, auf Steinsalz bezogen. C. Gitterkonstante des Ferrocyankaliums. D. Genaue Wellenlängebestimmungen der K-Reihe α- und β-Linien innerhalb des Gebiets Cu bis Cl. E. Feinstruktur der Linien der K-Reihe. — 5. Vergleich mit theoretischen Spektralformeln.

1. Einleitung.

Die bisherigen Untersuchungen über die Röntgenspektren der Elemente haben uns eine ziemlich vollständige Orientierung der vorhandenen Spektralreihen, ihrer wesentlichen Struktur und der wichtigsten Gesetzmäßigkeiten gegeben. Allerdings war die Meßgenauigkeit bis jetzt nicht so weit getrieben, wie es besonders die späteren theoretischen Untersuchungen von Sommerfeld, Debye, Kroo usw. erwünschen ließen. Eine Durchsicht der experimentellen Arbeiten zeigt, daß die Genauigkeit in der Wellenlängenmessung von der Größenordnung einige zehntel Prozent ist.[1])

Es ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, die Meßgenauigkeit innerhalb der Röntgenspektroskopie soweit als möglich zu verbessern. Die Methoden und Apparate, die in dieser ersten Mitteilung dargelegt werden, sind für Wellenlängen größer als etwa 1—2 Å.-E. geeignet und ergeben für dieses Wellenlängengebiet eine etwa hundertmal größere Genauigkeit als die früher benutzten Methoden. Beim Fortschreiten nach kürzeren Wellen ist die Gefahr vorhanden, daß die Eindringung der Strahlen im Kristalle eine Fälschung hervorrufen könnte. Für diese Wellenlängen ist daher eine andere Methode ausgearbeitet

1) Größere Genauigkeit besitzen die Raumgittermessungen mit Röntgenstrahlen von E. Wagner (Ann. d. Phys. 49. p. 625. 1916).

worden, die von dieser Einwendung nicht getroffen wird. Über diese Untersuchungen werde ich in einer folgenden Arbeit berichten.

2. Methodik.

Eine Nachsicht der wesentlichen Fehlerquellen in den bisher benutzten Methoden ergab, daß diese in der geometrischen Ermittelung der gesuchten Reflexionswinkel lag. Bei der hier benutzten Methode wird dieser Schwierigkeit dadurch entgangen, daß die Winkel mit Hilfe einer Präzisionskreisteilung direkt ermittelt werden. Der Vorgang ist aus Fig. 1 ersichtlich. In

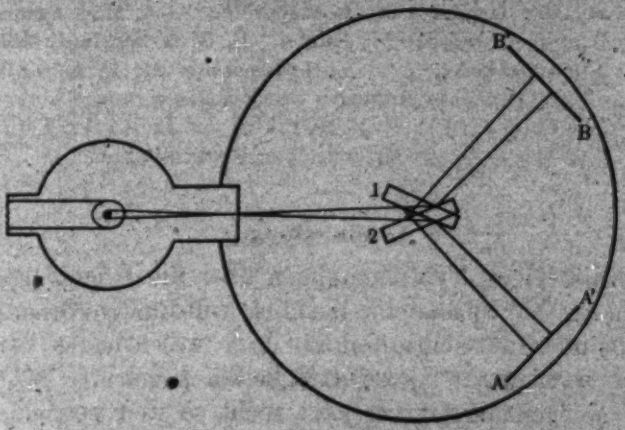


Fig. 1.

der Kristallage 1 und Platte in AA' wird zuerst ein kleines Wellenlängengebiet, welches die gesuchte Linie enthält, aufgenommen. Dann werden Kristall und Platte in der Lage 2 bzw. BB' gedreht. Dabei ist die Platte mit der Präzisionskreisteilung starr verbunden, so daß ihre Drehung um die für Kristalle und Platte gemeinsame Drehungsachse genau abgelesen werden kann. Durch erneute Exposition erhalten wir dann ein nochmaliges Bild der gesuchten Spektrallinie, die, wenn die Drehung der Platte ganz genau der vierfache Reflexionswinkel dieser Linie wäre, mit der ersten zusammenfiele. Im allgemeinen aber (und das ist erwünscht) fallen die zwei Linien nebeneinander. Der entsprechende, kleine Winkelabstand kann leicht mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden und als Korrektion an der Winkelablesung angebracht werden.

Da die Plattenmitte und Spalte in gleichem Abstand der durch die Kristallebene gehenden Drehungsachse sich befinden

(Fokusbedingung), so ist die genaue Drehung des Kristalls ohne Bedeutung. Nötig ist nur, daß der Kristall von einem Strahl innerhalb des vom Spalt kommenden Strahlenkegels unter dem fraglichen Reflexionswinkel getroffen wird.

3. Apparatur.

A. Spektrograph.

Zur Ausführung der Wellenlängenmessungen nach der eben angegebenen Methode ist ein Vakuumspektrograph[1]) gebaut worden, der im wesentlichen mit dem früher (Jahrb. d. Rad. u. Elektronik 1916, XIII, p. 307—308) beschriebenen übereinstimmt. Jedenfalls hat sich während der Arbeit eine Mehrzahl kleiner Abänderungen als zweckmäßig erwiesen. Abgesehen von den Anordnungen zum Abdichten der Spalte ist die Konstruktion des Spektrographen aus Figg. 2 u. 3 zu sehen:

In dem Boden eines zylindrischen Metallkastens sind zentral zwei Konuse ineinander eingeschliffen. An den inneren von diesen wird der Kristalltisch befestigt, während der äußere einen Halter für die photographische Platte trägt. Fest verbunden mit dem letzteren Konus ist ferner (außerhalb des Kastens) eine Präzisionskreisteilung, die mit Hilfe zweier fester Mikroskope abgelesen wird. Schließlich sind Anordnungen zur mikrometrischen Einstellung der Kreisteilung und der mit ihr verbundenen Platte angebracht. An den Schutzdeckel des Präzisionskreises ist eine Teilung in Graden ausgeführt, an denen vier um 90° verschobene Nonien zeigen, welche in Verbindung mit dem inneren Konus steht. Mit diesen ist die Einstellung des Kristalles in den erwünschten Winkel gegen den einfallenden Strahlenkegel möglich.

An zwei einander diametral gegenüberliegenden Stellen des Zylinderkastens sind Spalt und Anschluß des Vakuumschlauches angebracht. Über den Spalt wird eine dünne Folie gespannt, wodurch eine bequeme und zuverlässige Abdichtung zwischen Vakuumröhre und Spektrograph erzielt wird. Diese einfache Methode hat sich auch bei den in dieser Arbeit benutzten „gasfreien" Röntgenröhren gut bewährt.

Um die Platte für fremde Strahlung zu schützen, wird an den zylindrischen Spalthalter ein Messingrohr mit Bleifutterung

1) Die Firma A. B. Vetenskapliga Instrument, Lund, hat die Herstellung dieser Apparate übernommen.

und Bleideckel, der letztere mit weitem Spalte, geschoben. Ebenso wird an den Plattenhalter ein balkenförmiger Bleischutz aufgesetzt.

B. Justierungsvorrichtungen.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Erzielung guter Messungen ist die Möglichkeit, die verschiedenen Justierungen

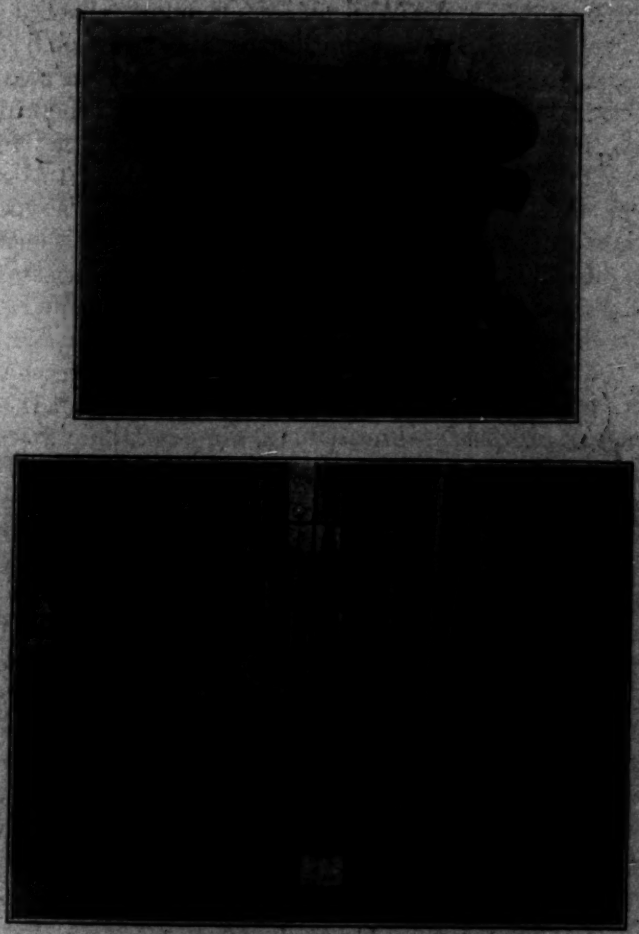


Fig. 2.

genau ausführen zu können. Zu diesem Zwecke sind daher besondere Vorrichtungen getroffen. In der Fig. 2 ist an dem Plattenhalter eine Anordnung zu sehen, die zur Einstellung

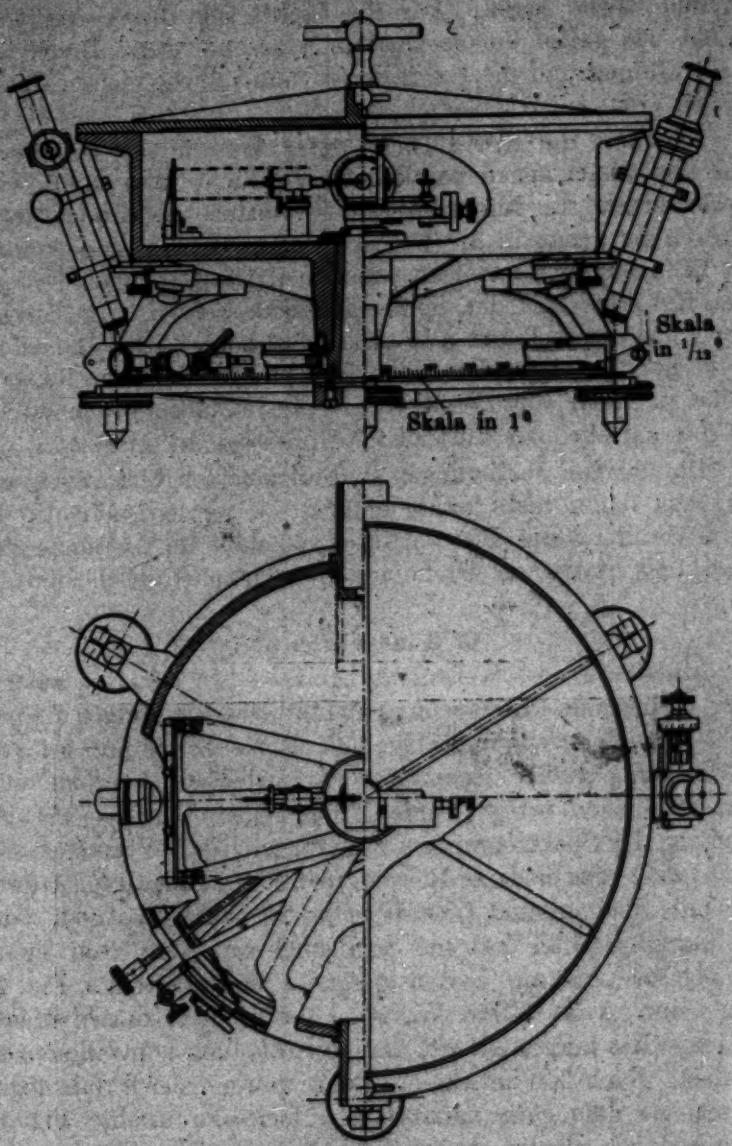


Fig. 3.
Vakuumspektrograph. Skala 1 : 5.

der reflektierenden Kristallebene in der Drehachse diente. Es ist dabei angenommen, daß die optische Vorderfläche zugleich eine Spaltebene für diese langwelligen Strahlen als reflek-

tierende Ebene wirkt. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht das ganze Versuchsmaterial; besonders die Breite der Spektrallinien und die bei polierten und unbehandelten Spaltflächen erhaltenen Meßergebnisse.

Nachdem die Kristallebene unter Verwendung von Fernrohr und Skala genau parallel der Drehachse eingestellt war, wurde zuerst die Elfenbeinspitze 0 mittels Mikroskop unter Umdrehung genau in die Drehachse eingestellt. Dann konnte mit Hilfe der Mikrometerschraube am Kristalltische der Kristall zum Kontakte mit der Spitze gebracht werden. Im Mikroskope war dieser Punkt sehr scharf festzulegen, da außer dem direkten Bilde der Spitze noch ihr Spiegelbild in der Kristallfläche zu sehen war. Verschiedene Einstellungen gaben Werte, die nur um ein paar tausendstel Millimeter differierten.

Die übrigen Justierungen sind allgemeinen Charakters und brauchen daher nicht näher erörtert zu werden. Wichtig ist die Einstellung des Plattenhalters, so daß die Abstände von Spalt und Platte zur Drehungsachse einander gleich sind.

C. Röntgenröhre.

Innerhalb des Wellenlängengebietes > 1 Å.-E., welches diese vorliegende Untersuchung umfaßt, sind die übrigen Röhren nicht besonders leistungsfähig, und da sie ferner nur bei verhältnismäßig hoher Spannung gut arbeiten, würden auch kürzere Wellen erregt werden, die wegen Überlagerung die Deutung der Spektrogramme erschweren. Nach Versuchen mit einer Reihe verschiedener Röhrentypen sowohl mit Gasentladung wie mit Hochvakuum („Gasfreie") und Wehneltkathode oder Wolframglühspirale hat sich schließlich ein Rohr vom Typus Fig. 4b als das am besten geeignete herausgestellt. Fig. 4a zeigt eine etwas ältere Variation des Rohres, dessen oberer Teil aus Glas hergestellt ist, um die Entladung kontrollieren zu können. Nach den mit diesem Rohre gewonnenen Erfahrungen konnte zu dem ganz metallischen Hochvakuumrohre Fig. 4b übergegangen werden, wobei die Entladung mit Hilfe von den verschiedenen Spannungen und Strommessern beherrscht werden konnte. Wie aus den Figuren zu sehen ist, wird bei diesem Rohre für eine effektive Kühlung gesorgt. So war es denn auch möglich, mit einer Stromstärke von etwa 8 Amp. durch Glühspirale und 50 Milliampere bei etwa 15 K. Volt durch das

Rohr kontinuierliche Exposition von 12 Stunden auszuführen. Solche lange Expositionszeiten waren selbstverständlich bei den

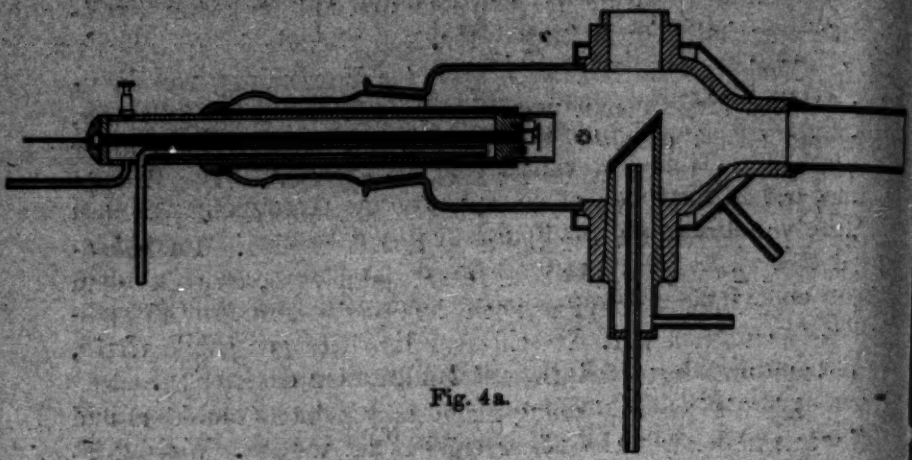


Fig. 4a.

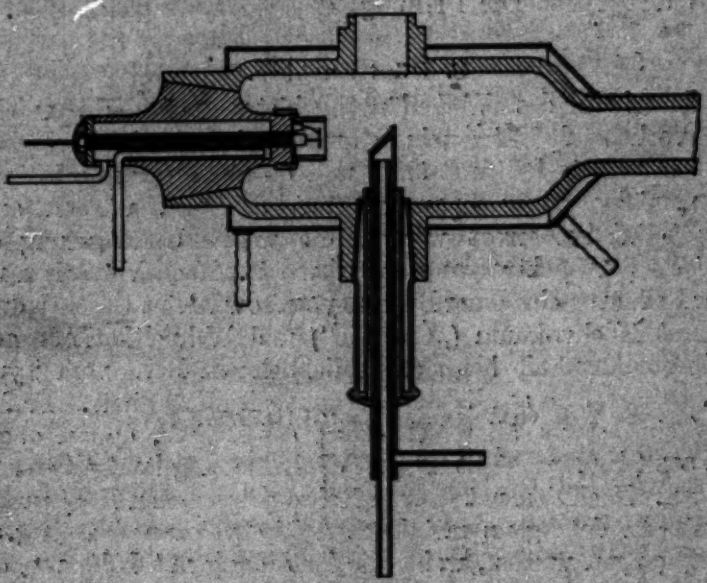


Fig. 4b.

Linienspektren nicht nötig; vielmehr waren schon einige Minuten hinreichend.

Der leitende Gesichtspunkt bei der Konstruktion des

Rohres war übrigens, daß alle Teile, die während des Betriebes abgenutzt werden, leicht austauschbar ausgeführt werden sollten unter möglichster Beschränkung von Kittungen und Schliffen. Jede solche bedeutet bei dem hier nötigen Hochvakuum eine Quelle für Gefahren.

Das Rohr war ganz aus Rotguß hergestellt; nur die Antikathode — Messingrohr mit hartgeloteter Kupferscheibe vorn — wurde mittels Glasschliffe vom Metallrohr isoliert. Gegenüber der Antikathode ist ein zylindrisches Ansatzrohr, das mit Hilfe von Pizein an das Spaltrohr des Vakuumspektrographen gekittet wird. Die Elektronen für die Kathodenstrahlen werden von einer 0,25—0,30 mm dicken Glühspirale aus Wolfram geliefert.

Zum Richten der Kathodenstrahlen dient ein Eisenzylinder, der an die Kathode mehr oder weniger aufgeschraubt werden kann. Durch Heben oder Senken des Zylinders ist es mit einem einzigen Griff möglich, den Kathodenbrennfleck zwischen einer Minimalgröße von etwa 1 mm^2 bis zu dem ganzen Antikathodenblech zu ändern. Dies ist für spektroskopische Zwecke, wo man oft mit Substanzen arbeitet, die als Antikathodenmaterial höchst ungeeignet ist, ein großer Vorteil. Von derselben Ursache besitzen auch die gasfreien Röhren darin einen wesentlichen Vorrang vor den Gasröhren, daß Stromstärke und Spannung beliebig eingestellt werden können.

Während des ganzen Betriebes war das Rohr einer Molekularluftpumpe angeschlossen, deren Vornamenpumpe mit dem Vakuumspektrographen in Verbindung stand.

4. Messungsresultate.

A. Wellenlänge der $K\alpha$-Linie bei Kupfer.

Bei einer Reihe von Untersuchungen innerhalb der Röntgenspektroskopie ist von der Wellenlänge des Kupfers K-Reihe ausgegangen worden. Auch innerhalb der Kristallanalyse (nach der von Debye angegebenen Methode) hat man die Messungen auf diese Linie bezogen. Es scheint daher zweckmäßig, einige genaue Messungen dieser Wellenlänge vorauszuschicken, die dann gewissermaßen als Normale dienen können. Es sei erwähnt, daß der vom Verf. und dem Hrn. Stenström früher bestimmte Wert dieser Wellenlänge 1,539 ± 0,003 Å.-E. war.

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte sind bei verschiedenen Gelegenheiten erhalten worden und zwar war der ganze Spektrograph währenddessen mehrmals vollständig abmontiert und nach kleineren Detailverbesserungen wieder zusammengesetzt. Ferner sind verschiedene Kristallexemplare des Steinsalzes zur Anwendung gekommen, die teils optisch polierte, teils unbehandelte Spaltflächen besaßen. Die Kalkspatwerke sind mit dem unten angegebenen Gitterkonstantwert erhalten.

Platte	Ordnung	Wellenlänge	Kristall
4 u. 5	1	$1537{,}24 \cdot 10^{-11}$ cm	Steinsalz
10	2	1537,34 „	„
10	3	1537,52 „	„
23	1	1537,40 „	„
84	1	1537,21 „	„
90	2	1537,44 „	„
112	1	1537,44 „	„
28	1	1537,22 „	Kalkspat
28	2	1537,35 „	„
26	1	1537,49 „	„
140	1	1537,29 „	„
		1537,358	

Als Resultat ergibt sich

$$(1537{,}358 - 0{,}033) \cdot 10^{-11} \text{ cm},$$

wobei die Gitterkonstante des Steinsalzes gleich 2,81400, $\log 2d = 0{,}7508541$ gesetzt wurde; für Kalkspat ist dann s. w. u. $\log 2d = 0{,}7823847$.

B. Gitterkonstante des Kalkspates, auf Steinsalz bezogen.

Außer Steinsalz ist für spektroskopische Zwecke besonders von englischen und amerikanischen Verfassern Kalkspat verwandt worden. Gegenüber Steinsalz besitzt Kalkspat den Vorteil, daß regelmäßig reflektierende Fläche leicht erhalten werden kann. Doch steht ihr Reflexionsvermögen dem des Steinsalzes nach. Bei größeren Reflexionswinkeln gibt aber — meiner Erfahrung nach — der Kalkspat größere Linienschärfe, was wohl zum Teil in seiner größeren Absorption und der dadurch bedingten geringeren Eindringungstiefe der Strahlen liegt.

Für die genaue Bestimmung der Gitterkonstante des Kalkspates bezogen auf den oben angenommenen Wert bei

Steinsalz $d = 2{,}81403$ ($\log 2d = 0{,}7503541$) wurden die folgenden drei Strahlen benutzt

Cu $K\alpha$,
Fe $K\alpha$,
Sn $L\alpha$.

In jedem Falle sind mehrere Aufnahmen gemacht worden, deren Mittelwerte unten aufgeführt sind

	$\lambda \cdot 10^{-11}$ cm	$\log 2d$	$d\,10^{-11}$ cm
Cu	1537	0,7823839	3029,03
Fe	1932	0,7823836	3029,07
Sn	3508	0,7823827	3029,02

Der wahrscheinlichste Wert ist

$$\lg 2d = 0{,}7823847.$$

Der Wert $d = 3029{,}04 \cdot 10^{-11}$ steht in guter Übereinstimmung mit dem von Millikan (The Electron p. 238) berechneten Wert

$$(3{,}030 - 0{,}001)\ \text{Å.-E.}$$

S. Gorton[1]) gibt den Wert zu 3,023 und A. H. Compton[2]) zu 3,0279 an.

C. Gitterkonstante des Ferrocyankaliums.

Zwischen den systematischen Messungen des Autors und seiner Mitarbeiter einerseits und denen von H. G. J. Moseley anderseits bestand bis jetzt durchwegs eine kleine Abweichung von etwa $^1/_3$ Proz. Diese schon früher hervorgehobene Unstimmigkeit liegt ganz bestimmt außerhalb der zufälligen Messungsfehler der verschiedenen Reihen, so daß nach einer systematischen Fehlerquelle gesucht werden mußte. Es ist dabei zu bemerken, daß Moseley für seine Messungen Ferrocyankalium als Gitter benutzt hat, während Verf. mit Steinsalz, Gips und Zucker gearbeitet hat. In beiden Fällen sind aber die bezüglichen Gitterkonstanten auf dem des Steinsalzes ($d = 2{,}814$) bezogen worden.

Eine Kontrollmessung der Gitterkonstante des Ferrocyankaliums hat jetzt gezeigt, daß der von Moseley angenommene Wert $3{,}454\ 10^{-8}$ um etwa 0,54 Proz. zu groß ist.

1) S. Gorton, Phys. Rev. Febr. 1916.
2) A. H. Compton, Phys. Rev. June 1916.

Leider konnte ein hinreichend gutes Exemplar von Ferrocyankalium nicht erhalten werden, um eine Messung mit derselben Genauigkeit wie bei Kalkspat zu gestatten. Jedenfalls genügt die Genauigkeit vollkommen für den vorliegenden Zweck. Eine Aufnahme von Cu $K\alpha$ in 2. Ordnung gab als Reflexionswinkel

$$\varphi_2 = 10^0\,32'\,14'',$$

welches als Wert der Gitterkonstante ergibt

$$d = 8{,}407 \cdot 10^{-8}.$$

Bei Pt $L\alpha_1$ in 3. Ordnung wurde der Wert erhalten

$$\varphi_3 = 13^0\,30'\,58''$$

mit

$$d = 8{,}409 \cdot 10^{-8}.$$

(Für Pt $L\alpha_1$ bei Steinsalz in 1. Ordnung ist der Wert

$$\varphi_1 = 13^0\,27'\,47''$$

erhalten.

Als Mittelwert ergibt sich somit als Wert der Gitterkonstante des Ferrocyankaliums

$$d = 8{,}408 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

An sämtlichen Messungen von Moseley ist daher eine Korrektion von — 0,54 Proz. anzubringen.

D. Genaue Wellenlängenbestimmungen der K-Reihe α- und β-Linien innerhalb des Gebietes Cu bis Cl.

Die gewonnene Methode zu genauen Wellenlängenmessungen ist zunächst für das Gebiet Cu bis Cl der K-Reihe benutzt worden. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mehreren Aufnahmen, oftmals nach vollkommener Neujustierung der ganzen Apparatur. Einige sind sowohl mit Steinsalz als Kalkspat bestimmt worden. Die β-Linien sind im allgemeinen an den α-Linien derselben Elemente bezogen, wodurch die nötige Expositionszeit reduziert werden konnte.

	N	$K\alpha_1$	$K\beta_1$
Cl	17	4718,70	—
K	19	3783,86	3447,87
Ca	20	3351,86	3084,89
Sc	21	3025,26	2774,54
Cr	24	2285,17	2081,44
Fe	26	1932,39	1753,97
Co	27	1785,24	1617,58
Ni	28	1654,67	—
Cu	29	1537,86	1389,53

E. Feinstruktur der Linien der *K*-Reihe.

Bekanntlich ist es Sommerfeld gelungen, als eine der schönsten Errungenschaften der Quantentheorie der Strahlung eine Verknüpfung der Röntgenspektren mit den gewöhnlichen Spektren bei H und He zu erreichen. Als eine Folgerung von der Existenz eines doppelten 2-quantigen *L*-Ringes- kreisförmig oder elliptisch ergibt sich bei Berücksichtigung der relativistischen Masse des Elektrons eine zweifache Linie $K\,\alpha_1\,\alpha_2$, deren Frequenzdifferenz theoretisch berechnet werden kann[1]) zu:

$$\frac{\Delta\nu}{(N-3{,}5)^4} = \Delta\nu_H\left[1 + \frac{5\,\alpha^2}{2}\cdot\frac{(N-3{,}5)^2}{2^2} + \frac{53\,\alpha^4}{8}\,\frac{(N-3{,}5)^4}{2^4}\cdots\right].$$

Hierin ist

$\Delta\nu$ = Frequenzdifferenz der Linien $K\,\alpha_1\,K\,\alpha_2$,

N = Ordnungszahl des Elementes,

$\alpha = \frac{2\pi e^2}{ch}$,

$\Delta\nu_H$ = Frequenzdifferenz bei Wasserstoff

$= \frac{R\,\alpha^2}{2^4}$,

R = Rydbergscher Konstante.

Nach den neuesten Messungen von Paschen bei He ist

$$\Delta\nu_H = 0{,}3645 \mp 0{,}0045$$

mit

$$\alpha^2 = 5{,}3146 \cdot 10^{-5}.$$

Zur Prüfung dieser wichtigen Beziehung sind einige Messungen der genannten Frequenzdifferenz ausgeführt. Bei Behandlung des Materiales sind aber einige Merkwürdigkeiten hervorgetreten, die eine weitere experimentelle Verfolgung nötig machen. Für den Augenblick sei daher nur folgendes mitgeteilt:

Bei Cu ist aus zwei Spektrogrammen ($P\,4$ und $P\,5$) der folgende Wert erhalten:

$$\Delta\lambda = 0{,}00879 \pm 0{,}00004 \cdot 10^{-8},$$

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51. p. 1. 1916.

was ergibt

$$\frac{\Delta\nu}{(N-3{,}5)^2} = 0{,}379 \pm 0{,}004$$

($N = 29$). Für das rechte Membrum der obigen Gleichung erhalten wir

$$\Delta\nu_H [\ldots\ldots] = 0{,}3645 - 0{,}0079 - 0{,}0008$$
$$= 0{,}378 \mp 0{,}005,$$

d. h. innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte.

Außer der starken α-Dublette waren in der K-Gruppe der Röntgenspektren noch einige Linien bekannt $\beta_1\,\beta_2$ und bei den leichteren Elementen noch eine schwache Dublette[1] ($\alpha_3\,\alpha_4$). — Bei der großen Linienschärfe, die bei Benutzung des gut justierten Vakuumspektrographen erhalten werden konnte, zeigte sich, daß die β_1-Linie nicht einfach sein konnte, sondern von einem schwächeren Komponenten nach den größeren Wellenlängen begleitet ist.

Es ist ein großer Triumph der Sommerfeldschen Theorie der Röntgenspektren, daß Sommerfeld die Existenz dieser Linie voraussagen konnte. Wie Sommerfeld[2]) in einer Mitteilung zur Bayr. Akad. d. Wiss. gezeigt hat, erfordert nämlich die Theorie mit Notwendigkeit nicht nur das Vorhandensein einer zweiten Komponente der β_1-Linie, sondern gibt auch richtige Hinweise, betreffend Lage und Intensität dieser Linie. Ferner bemerkt Sommerfeld, daß aus Messungen dieser neugefundenen Linie wichtige Schlußfolgerungen, betreffend die Besetzung der inneren Elektronenringe gezogen werden können. Leider stehen große experimentelle Schwierigkeiten hier im Wege, die aber durch weitere Bearbeitung wohl zum Teil sich beseitigen lassen können. Die Werte, die hier mitgeteilt werden, sind nur mit größter Reservation angeführt und dienen hauptsächlich zur Orientierung.

---

1) M. Siegbahn u. W. Stenström, Phys. Zeitschr. 17. p. 318. 1916.
2) A. Sommerfeld, Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wiss. 1. Juni 1918.

Es wurde gefunden

Element	N	$\Delta\lambda \cdot 10^{-11}$	$\lambda \cdot 10^{-11}$	$\Delta\nu \cdot 10^{-5}$
Fe	26	3,55	1754	116
Mn	25	4,55	1902	126
Cr	24	4,87	2079	113

$\Delta\lambda$ bzw. $\Delta\nu$ bedeutet Differenz zwischen β und der neuen Linie (β').

5. Vergleich mit theoretischen Spektralformeln.

Die erste Spektralformel stammt von Moseley, der für die $K\,\alpha_1$-Reihe die folgende Darstellung gab:

$$\frac{\nu}{R} = (N-1)^2\left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right], \tag{1}$$

wo

R = Rydbergsche Konstante,
N = Ordnungszahl des Elementes.

Diese Formel stellt innerhalb eines beschränkten Gebietes die Messungen ziemlich gut dar. Allerdings zeigten schon die ausgedehnten Messungen, daß die Formel nicht genügte. Ihre Herleitung dürfte nicht aufrecht erhalten werden können.

Eine sich den Messungen besser anschließende Darstellung gab Sommerfeld (Januar 1916) auf theoretisch-empirischer Grundlage:

$$\frac{\nu}{R} = \frac{(N-1{,}6)^2}{1^2} - \frac{(N-3{,}5)^2}{2^2}. \tag{2}$$

Eine wesentliche und nicht zu umgehende Verbesserung der früheren Formel ist hier vorgekommen, in der die für K und L-Ring verschiedene Kernladung ($N-1{,}6$ bzw. $N-3{,}5$) berücksichtigt ist. Die Erklärung der nicht geraden Kernladungswerte stand noch aus und wurde aus den Meßreihen ermittelt.

Bei Berücksichtigung der relativistischen Masse des Elektrons nimmt die Gleichung (2) die Form an:

$$\frac{\nu}{R} = \frac{2}{\alpha^2}\left[\sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{4}(N-3{,}5)^2} - \sqrt{1-\alpha^2(N-1{,}6)^2}\right] \tag{3}$$

$$\alpha^2 = 5{,}3 \cdot 10^{-5}.$$

Einen weiteren, wesentlichen Fortschritt hat die von Debye[1]) gegebene Entwicklung der Spektralformel herbeige-

1) P. Debye, Phys. Zeitschr. 18. p. 276. 1917.

führt. Nach Debye entsteht die $K\alpha$-Linie bei einer Umlagerung in den zwei innersten Elektronenringen und zwar aus einem *Anfangszustand*:

von einem inneren 1-quantigen Ringe mit 2 Elektronen und einem äußeren 2-quantigen Ringe mit 1 Elektrone

zu einem *Endzustand*:

von einem 1-quantigen Ringe mit 3 Elektronen.

Ferner zeigte Debye, daß diese Zahl der Elektronen (im Endzustand 3 Elektronen in dem innersten Ringe im Endzustand) die einzige mit den Messungen verträgliche Annahme war.

Die Debyesche Formel ist

$$(4)\quad \left\{ \frac{\nu}{R} = \frac{1}{\alpha^2}\left[4\sqrt{1-\alpha^2(N-S_2)^2} + 2\sqrt{1-\frac{\alpha^2}{4}(N-2)^2} - 6\sqrt{1-\alpha^2(N-S_3)}\right], \right.$$

wo S_p der Bohrschen Konstante

$$(5)\quad S_p = \frac{1}{4}\sum_{1}^{i=p-1}\frac{1}{\sin i\frac{\pi}{p}}$$

ist.

Physikalisch mehr befriedigend ist die von Kroo[1]) und dann auch von Sommerfeld[2]) gewählte Annahme der Entstehungsweise der $K\alpha$-Linie, in der das Debyesche Schema folgenderweise modifiziert ist:

Anfangszustand:

Innerer 1-quantiger Ring mit 2 Elektronen,
Äußerer 2-quantiger Ring mit 9 Elektronen.

Endzustand:

Innerer 1-quantiger Ring mit 3 Elektronen,
Äußerer 2-quantiger Ring mit 8 Elektronen.

Die bei Berechnung der Energiedifferenzen dieser zwei Zustände erhaltenen Spektralformel ist

1) J. Kroo, Phys. Zeitschr. 1918.
2) A. Sommerfeld, Phys. Zeitschr. 1918.

$$(6)\quad \begin{cases} \frac{\nu}{R} = \frac{2(k-1)}{\alpha^2}\sqrt{1-\alpha^2 F_1} + \frac{2(l+1)}{\alpha^2}\sqrt{1-\alpha^2 F_2} \\ \quad - \frac{2k}{\alpha^2}\sqrt{1-\alpha^2 F_3} - \frac{2l}{\alpha^2}\sqrt{1-\alpha^2 F_4}, \end{cases}$$

$$k = 8;\ l = 8;$$
$$F_1 = (N - \sigma_{k-1})^2,$$
$$F_2 = \tfrac{1}{4}(N - k + 1 - \sigma_{l+1})^2,$$
$$F_3 = (N - \sigma_k)^2,$$
$$F_4 = \tfrac{1}{4}(N - k - \sigma_l)^2.$$

Diese Formel stimmt numerisch im wesentlichen mit der Debyeschen Formel überein, doch spricht der Vergleich mit den Messungen zugunsten der Krooschen Formel. Überhaupt läßt sich aus den früheren Wellenlängenmessungen eine Unstimmigkeit nicht herausfinden.

Wie Sommerfeld[1]) im Zusammenhang mit der Krooschen Arbeit gezeigt hat, sind die Störungen, welche bei Kroo nicht berücksichtigt werden, für erreichte Genauigkeit belanglos. Mit den jetzt mitgeteilten weit genaueren Messungen öffnet sich vielleicht die Möglichkeit, den Einfluß dieser Störungen schätzen zu können. Selbstverständlich erfordert eine effektive Prüfung die Ausdehnung der Messungen über ein größeres Intervall.

In der folgenden Tabelle sind die nach den Formeln 3, 4, 6 berechneten und experimentell gefundenen Werte von N/R nebst den Abweichungen von der Krooschen Formel eingetragen. Eine graphische Darstellung dieser Abweichungen findet sich in Fig. 5.

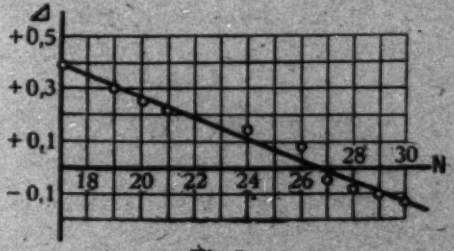


Fig 5.

1) A. Sommerfeld, l. c.

N	Sommerfeld (1916) ν/R	Debye ν/R	Kroo ν/R	Exp. ν/R	Kroo-Exp. Δ	Prox. Δ
17	192,38	192,58	192,78	193,12	− 0,39	− 0,20
19	243,89	244,11	243,76	244,06	− 0,30	− 0,12
20	272,00	272,15	271,60	271,86	− 0,26	− 0,10
21	301,62	301,77	300,99	301,22	− 0,23	− 0,08
24	399,92	400,09	398,55	398,70	− 0,15	− 0,08
26	473,32	473,57	471,49	471,58	− 0,09	− 0,02
27	512,49	512,68	510,34	510,29	+ 0,05	− 0,010
28	553,13	553,36	550,80	550,73	+ 0,07	− 0,013
29	595,47	595,72	592,85	592,75	+ 0,10	− 0,017
30	639,43	639,66	636,54	636,42	+ 0,12	− 0,019

Die Durchführung der experimentellen Untersuchung, dessen erster Teil hier vorliegt, wurde dadurch ermöglicht, daß der Nobelpreisnehmer der Physik, Hr. Dr. phil. h. c. G. Dalén einen geeigneten Hochspannungsgleichrichter zur Verfügung stellte. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Hrn. Dalén meinen wärmsten Dank dafür zu sagen. — Außerdem schulde ich noch Hrn. Mag. Nils Stensson für mannigfache Beihilfe bei der Arbeit meinen Dank.

Lund, Physik. Inst. d. Univ., Dezember 1918.

(Eingegangen 7. Januar 1919.)

5. *Dampfspannungen von Benzol–Toluol-Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur; von Alfred Schulze.*

Um die Molekularkonstitution von Toluol bei verschiedenen Temperaturen zu studieren, eignen sich in sehr schöner Weise die Dampfspannungen dazu. Man verfährt am besten in der Weise, daß man das Toluol mit einem anderen flüssigen Kohlenwasserstoff vermischt und die Dampfspannungen über das ganze Konzentrationsgebiet untersucht. Aus der Form der Dampfdruckisotherme kann dann qualitativ und quantitativ die Molekularkonstitution der beiden Komponenten, sowie ihrer Mischungen wiedergegeben werden.

Für die folgenden Betrachtungen wurden die Dampfspannungsmessungen der Benzol-Toluol-Mischungen von Mangolt[1]) zugrunde gelegt. Dieser Autor hat die Dampfdrucke von reinem Benzol und reinem Toluol, sowie von fünf Mischungen derselben über ein großes Temperaturgebiet mit Hilfe einer statischen Methode untersucht. Die Mischungen sind von ihm durch Gewichtsprozente definiert. Im folgenden sei wiederum die Dampfdruckisotherme als Funktion des Molenbruchs dargestellt. Derselbe gibt das Verhältnis der Molekülzahl der einen Komponente zur Gesamtzahl der in der Mischung vorhandenen Moleküle an; er besagt also, daß in einem Molekül Mischung q_b Moleküle Benzol und q_t Moleküle Toluol enthalten sind. Bedeuten m_b und m_t die Gewichte von Benzol und Toluol in 1 g Mischung, M_b und M_t ihre Molekulargewichte, so sind die Molenbrüche q_b und q_t durch folgende Gleichungen:

$$(1) \qquad q_b = \frac{\frac{m_b}{M_b}}{\frac{m_b}{M_b} + \frac{m_t}{M_t}}, \quad q_t = \frac{\frac{m_t}{M_t}}{\frac{m_b}{M_b} + \frac{m_t}{M_t}}$$

1) C. Mangolt, Wiener Ber. 102. p. 1071. 1893.

gegeben, wo definitionsgemäß

$$q_b + q_t = 1 \tag{2}$$

ist. Die von Mangolt angegebenen Mischungen haben dann also folgende Zusammensetzung:

	$m_t \cdot 10^2$	q_t
1. Gemisch	77,16	0,7413
2. „	60,59	0,5659
3. „	52,90	0,4878
4. „	24,43	0,2151
5. „	19,89	0,1714

wobei für die Molekulargewichte die Werte:

$$M_b = 78{,}05$$
$$M_t = 92{,}06$$

gesetzt sind. Die Dampfspannungen sind über das Temperaturgebiet von 17° bis über 60° C gemessen worden. Es wurden daher die Isothermen von 20°, 30°, 40°, 50° und 60° eingehend untersucht.

Wenn die Dampfdrucke der Benzol-Toluol-Mischungen als Funktion des Molenbruchs dargestellt werden, so sieht man aus den Figg. 2—5, daß die Dampfdruckkurven nicht geradlinig, sondern konkav gegen die Horizontalachse verlaufen. Wie Dolezalek[1]) gezeigt hat, sind diese Abweichungen von der Geraden auf molekulare Umwandlungen zurückzuführen. Liegen die Dampfspannungen der Mischungen unterhalb der Geraden, d. h. ist die Kurve konvex gegen die Horizontalachse, so hat eine chemische Bindung zwischen den beiden Komponenten stattgefunden. Ist die Dampfdruckkurve konkav gegen die Horizontalachse, so enthalten entweder eine der Komponenten oder sogar beide Molekülkomplexe, deren Zahl sich je nach der Mischung verändert. Um einen derartigen molekularen Vorgang handelt es sich in unserem vorliegenden Falle. Nun ist aus den früheren Arbeiten über die Theorie der konzentrierten Lösungen bekannt, daß Benzol eine normale Flüssigkeit ist, d. h. daß es nur Monomoleküle besitzt. Mithin sind die Abweichungen der Dampfspannungen von der Geraden lediglich auf Molekülkomplexe im Toluol zurückzuführen.

1) F. Dolezalek, Zeitschr. physik. Chem. 64. p. 727. 1908.

Nehmen wir nun an, daß *Toluol Bimolekülе besitzt*, so werden diese infolge der Verdünnung durch Benzol gespalten, und es muß ihre Anzahl mit wachsender Konzentration an Benzol immer geringer werden. Es liegt daher für die Bildung von Bimolen aus Monomolen bzw. für deren Zerfall die Reaktionsgleichung:

$$2\,C_7H_8 \rightleftarrows (C_7H_8)_2$$

zugrunde. Daraus folgt, daß die wahre Molekularkonstitution in einem Gemisch — stets Temperaturkonstanz vorausgesetzt — eine andere sein muß, als sie durch den obigen sogenannten „analytischen Molenbruch" zum Ausdrucke gebracht ist. Es sind jetzt nach der Durchmischung der beiden Komponenten in jedem Gemisch die Monomoleküle Benzol, ferner die Monomoleküle und Bimoleküle von Toluol, im ganzen also drei Molekülgattungen vorhanden.

Es seien nun in einem Molekül Mischung ξ Monomole Benzol, x_1 Monolole Toluol und x_2 Bimole Toluol enthalten, dann muß wieder

$$\xi + x_1 + x_2 = 1 \tag{3}$$

sein. Um die Anzahl der Bimole in einem Gemisch berechnen zu können, muß die Assoziationskonstante K aus dem Massenwirkungsgesetz bekannt sein. Dies lautet für den vorliegenden Fall:

$$x_2 = K\,x_1^2 \tag{4}$$

K läßt sich aus den Totaldrucken berechnen, und es kann dann die gesamte Molekularkonstitution angegeben werden. Für diese gelten die Gleichungen:

$$\begin{cases} x_1 = \dfrac{\sqrt{4K \cdot q_i(2-q_i)+1}-1}{2K(2-q_i)}, \\ x_2 = \dfrac{q_i - x_1}{2-q_i}, \\ \xi = 1-(x_1+x_2). \end{cases} \tag{5}$$

Als Spezialfall ergibt sich für die reine assoziierte Flüssigkeit:

$$\begin{cases} x_1' = \dfrac{\sqrt{4K+1}-1}{2K}, \\ x_2' = 1 - x_1'. \end{cases} \tag{6}$$

Die Theorie eines binären Flüssigkeitsgemisches, deren eine Komponente Bimoleküle besitzt, ist bereits in einer früheren Arbeit[1]) erörtert; es muß daher auf diese verwiesen werden.

Das Dampfdruckgesetz, das den obigen Rechnungen zugrunde liegt, lautet nun für den vorliegenden Fall:

$$(7) \quad \begin{cases} p_b = P_b \cdot \xi, \\ p_1 = P_1 \cdot x_1, \\ p_2 = P_2 \cdot x_2, \end{cases}$$

wo p die Partialdrucke und P die Sättigungsdrucke der betreffenden Molekülgattung bedeuten. Für den Totaldruck eines Gemisches ergibt sich somit:

$$(8) \quad P = P_b \cdot \xi + P_1 \cdot x_1 + P_2 \cdot x_2.$$

Der Partialdruck der Bimole kann ohne weiteres wegen seiner Kleinheit vernachlässigt werden.[1]) Der Sättigungsdruck P_i des reinen Toluols ist natürlich verschieden von dem seiner Monomole und seiner Bimole; es muß daher der Dampfdruck P_1 der verflüssigten Monomole aus der gemessenen Dampfspannung P_i berechnet werden; und zwar ist:

$$(9) \quad P_1 = P_i \cdot \frac{1}{x_1'}.$$

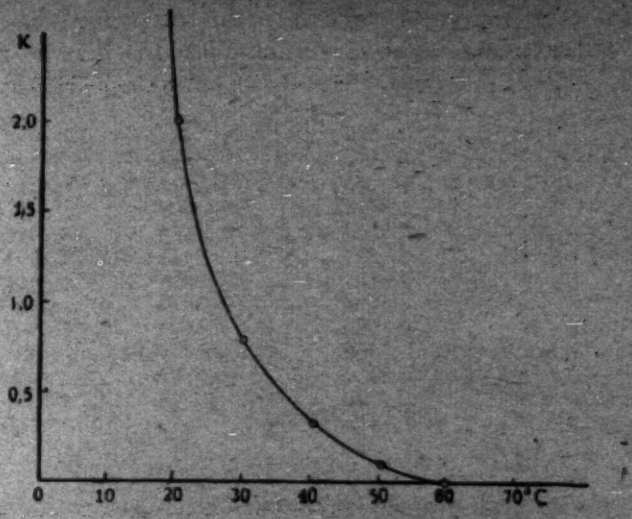
Es sind jetzt für die Temperaturen $t = 20°$, $30°$, $40°$, $50°$ und $60°$ die Assoziationskonstanten aus den Totaldrucken berechnet worden (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1.

$t°$	K
20°	2,00
30°	0,80
40°	0,32
50°	0,10
60°	0

Den graphischen Verlauf der Assoziationskonstanten als Funktion der Temperatur zeigt die Fig. 1. Die mit diesen K-Werten errechneten Molekularkonstitutionen sind in den

1) A. Schulze, Zeitschr. f. physik. Chem. 86. p. 309. 1914.



Abhängigkeit der Assoziationskonstanten von der Temperatur.

Fig. 1.

Tabb. 2—5 angegeben. Daraus ergeben sich naturgemäß die Partialdrucke und somit auch die Totaldrucke der einzelnen Gemische. Diese sind für die einzelnen Temperaturen in den Figg. 2—6 wiedergegeben. Die durchgezogenen Partialdruck-

Tabelle 2.

Molekularkonstitution der Benzol-Toluol-Gemische bei 20°.

Analytischer Molbruch Toluol q_t	ξ	x_1	x_2
0,0	1,0000	0,0	0,0
0,1	0,9108	0,0773	0,0119
0,2	0,8294	0,1347	0,0359
0,3	0,7474	0,1845	0,0681
0,4	0,6646	0,2303	0,1051
0,5	0,5745	0,2725	0,1530
0,6	0,4807	0,3176	0,2017
0,7	0,3888	0,3611	0,2501
0,8	0,2857	0,4054	0,3289
0,9	0,1407	0,4516	0,4077
1,0	0,0	0,5000	0,5000

Tabelle 3.

Molekularkonstitution der Benzol-Toluol-Gemische bei 30°.

Analyt. Molbruch Toluol q_t	ξ	x_1	x_2
0,0	1,0000	0,0	0,0
0,1	0,9044	0,0882	0,0062
0,2	0,8168	0,1622	0,0210
0,3	0,7293	0,2288	0,0419
0,4	0,6407	0,2914	0,0679
0,5	0,5494	0,3517	0,0989
0,6	0,4540	0,4109	0,1351
0,7	0,3509	0,4794	0,1697
0,8	0,2450	0,5302	0,2248
0,9	0,1280	0,5918	0,2802
1,0	0,0	0,6875	0,3125

Tabelle 4.

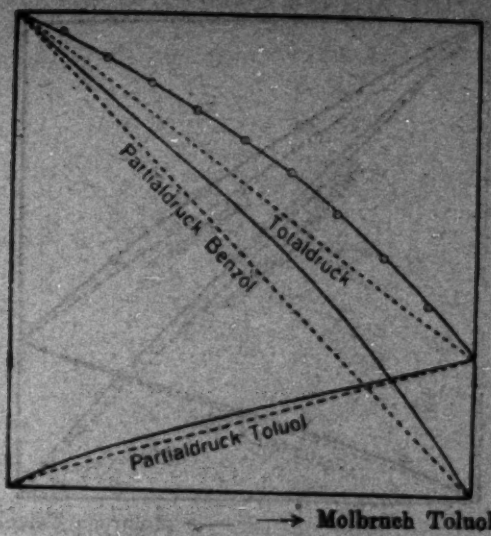
Molekularkonstitution der Benzol-Toluol-Gemische bei 40°.

Analyt. Molbruch Toluol q_t	ξ	x_1	x_2
0,0	1,0000	0,0	0,0
0,1	0,9026	0,0946	0,0028
0,2	0,8078	0,1812	0,0110
0,3	0,7154	0,2625	0,0221
0,4	0,6223	0,3406	0,0371
0,5	0,5278	0,4167	0,0555
0,6	0,4309	0,4917	0,0774
0,7	0,3308	0,5666	0,1026
0,8	0,2264	0,6418	0,1318
0,9	0,1165	0,7185	0,1650
1,0	0,0	0,7969	0,2031

Tabelle 5.

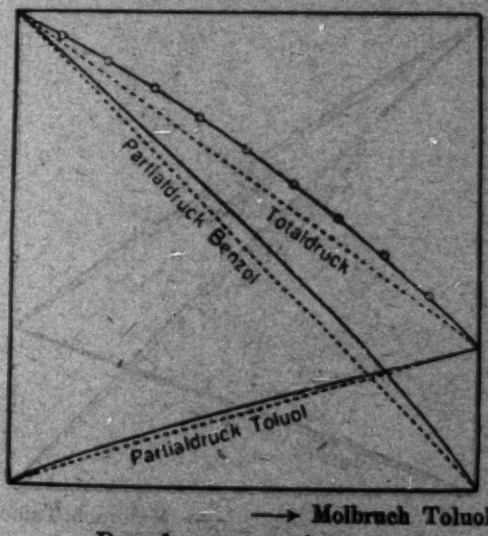
Molekularkonstitution der Benzol-Toluol-Gemische bei 50°.

Analyt. Molbruch Toluol q_t	ξ	x_1	x_2
0,0	1,0000	0,0	0,0
0,1	0,9009	0,0982	0,0009
0,2	0,8030	0,1933	0,0037
0,3	0,7057	0,2862	0,0081
0,4	0,6085	0,3772	0,0142
0,5	0,5109	0,4673	0,0218
0,6	0,4123	0,5568	0,0309
0,7	0,3125	0,6458	0,0417
0,8	0,2108	0,7350	0,0542
0,9	0,1068	0,8250	0,0682
1,0	0,0	0,9165	0,0835



Dampfspannungen bei 20°.

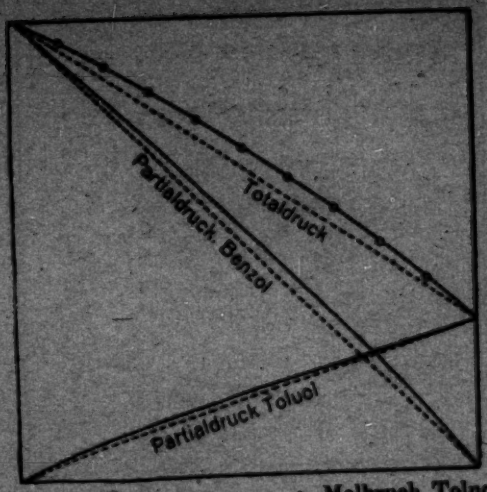
Fig. 2.



Dampfspannungen bei 30°.

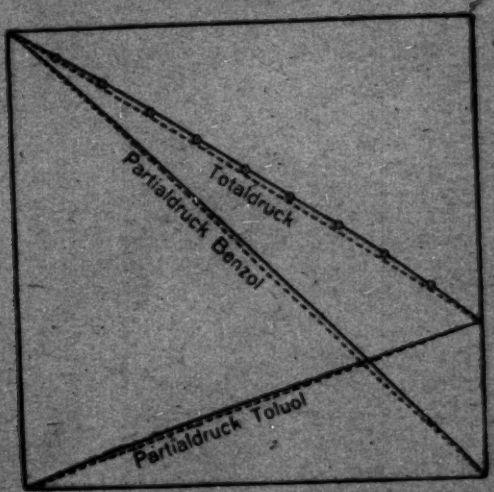
Fig. 3.

und Totaldruckkurven sind berechnet, während die kleinen Kreise die beobachteten Werte darstellen. Wie auch aus den Tabb. 6—10 zu ersehen ist, ist die Übereinstimmung zwischen



Dampfspannungen bei 40°.

Fig. 4.

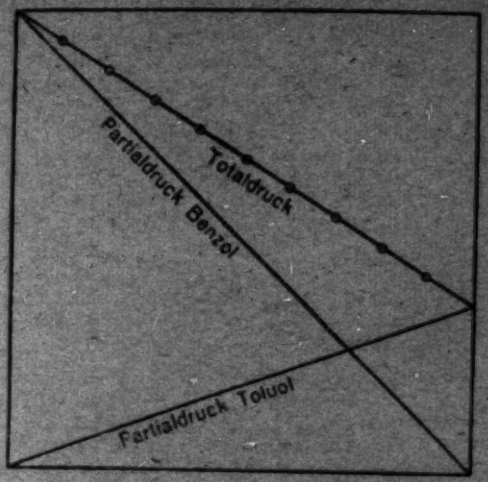


Dampfspannungen bei 50°.

Fig. 5.

beobachteten und berechneten Werten sehr befriedigend. Daraus folgt, daß unsere Voraussetzungen über die Molekularkonstitution des Toluols richtig sind. Denn daß es sich

hierbei nicht um eine Interpolationskonstante handelt, ist ja bereits von Möller[1]) gezeigt worden.



Dampfspannungen bei 60°.

Fig. 6.

Tabelle 6.

Dampfspannungen bei 20°.

Analytischer Molbruch Toluol q_t	beobachteter Totaldruck mm	berechneter Partialdruck mm		berechneter Totaldruck mm
		Benzol	Toluol	
0,0	76,0	76,0	0	76,0
0,1	72,5	69,2	3,4	72,6
0,2	68,9	63,0	5,9	68,9
0,3	64,9	56,8	8,1	64,9
0,4	60,7	50,5	10,1	60,6
0,5	55,9	43,4	12,0	55,4
0,6	50,6	36,5	14,0	50,5
0,7	44,4	29,6	15,9	45,5
0,8	37,5	20,2	17,8	38,0
0,9	29,8	10,7	19,9	30,6
1,0	22,0	0	22,0	22,0

1) H. G. Möller, Zeitschr. f. physik. Chem. **69**. p. 449. 1909.

Tabelle 7.

Dampfspannungen bei 30°.

Analytischer Molbruch Toluol q_t	beobachteter Totaldruck mm	berechneter Partialdruck mm		berechneter Totaldruck mm
		Benzol	Toluol	
0,0	121,8	121,8	0	121,8
0,1	115,1	110,2	4,8	115,0
0,2	108,3	99,5	8,9	108,4
0,3	101,4	88,8	12,6	101,4
0,4	94,0	78,0	16,0	94,0
0,5	86,0	66,9	19,3	86,2
0,6	77,8	55,3	22,5	77,8
0,7	69,2	42,7	26,3	69,0
0,8	60,0	29,8	29,2	59,0
0,9	50,1	15,6	32,5	48,0
1,0	37,7	0	37,7	37,7

Tabelle 8.

Dampfspannungen bei 40°.

Analytischer Molbruch Toluol q_t	beobachteter Totaldruck mm	berechneter Partialdruck mm		berechneter Totaldruck mm
		Benzol	Toluol	
0,0	184,0	184,0	0	184,0
0,1	174,3	166,1	7,2	173,2
0,2	164,1	148,6	13,7	162,3
0,3	153,0	131,6	19,9	151,5
0,4	141,3	114,5	25,8	140,3
0,5	129,1	97,1	31,5	128,7
0,6	116,9	79,3	38,1	117,4
0,7	103,4	60,9	42,9	103,8
0,8	89,6	41,7	48,6	90,2
0,9	75,0	21,4	54,4	75,8
1,0	60,3	0	60,3	60,3

Ein Blick auf die Figg. 2—6 lehrt [1]), daß die Abweichungen der Dampfdruckkurve von der Geraden bei der Temperatur von 20° am größten sind, daß ferner diese Abweichungen mit zunehmender Temperatur kleiner werden, und daß sie sogar bei 60° bereits verschwunden sind, die Dampfdrucke also

1) Den graphischen Darstellungen (Figg. 2—6) liegt ein verschiedener Maßstab zugrunde, und zwar derart, daß der jeweilige Dampfdruck des Benzols als Einheit gewählt ist. Auf diese Weise können die fünf Kurvenbilder direkt miteinander verglichen werden.

Tabelle 9.

Dampfspannungen bei 50°.

Analytischer Molbruch Toluol q_t	beobachteter Totaldruck mm	berechneter Partialdruck mm		berechneter Totaldruck mm
		Benzol	Toluol	
0,0	273,0	273,0	0	273,0
0,1	255,4	245,9	10,0	256,0
0,2	237,9	2 9,2	9,7	238,9
0,3	220,4	192,7	29,2	221,9
0,4	203,1	166,1	38,5	204,6
0,5	185,9	139,5	47,7	187,2
0,6	168,2	112,6	56,8	169,4
0,7	151,0	85,3	65,9	151,2
0,8	133,0	57,4	75,0	132,4
0,9	113,9	29,2	84,2	113,3
1,0	93,5	0	93,5	93,5

Tabelle 10.

Dampfspannungen bei 60°.

Analytischer Molbruch Toluol q_t	Totaldruck mm	berechneter Partialdruck mm	
		Benzol	Toluol
0,0	394,0	394,0	0
0,1	368,8	354,6	14,2
0,2	343,5	315,2	28,3
0,3	318,3	275,8	42,5
0,4	293,0	236,4	56,6
0,5	267,8	197,0	70,8
0,6	242,5	157,6	84,9
0,7	217,3	118,2	99,1
0,8	192,0	78,8	113,2
0,9	166,8	39,4	127,4
1,0	141,5	0	141,5

bei dieser Temperatur geradlinig verlaufen. Dies muß natürlich (der Theorie gemäß) mit dem Verlaufe der Assoziationskonstanten parallel gehen; das heißt mit anderen Worten: Bei der tiefsten Temperatur muß die Assoziation des Toluols am größten sein; sie wird mit wachsender Temperatur abnehmen, bis sie bei 60° gleich null geworden ist. Von 60° an wäre mithin das Toluol als eine normale Flüssigkeit anzusehen. Fig. 7 zeigt sehr schön die Abnahme der Bimole mit wachsender Temperatur. Wieviel Prozent Bimole in einem Gemisch vor-

handen sind, kann man direkt aus den Molenbrüchen x_2 ersehen. Bei 20° hat demnach das reine Toluol 50 Proz. Doppelmoleküle, bei 40° 20 Proz. und bei 50° nur noch 8 Proz.

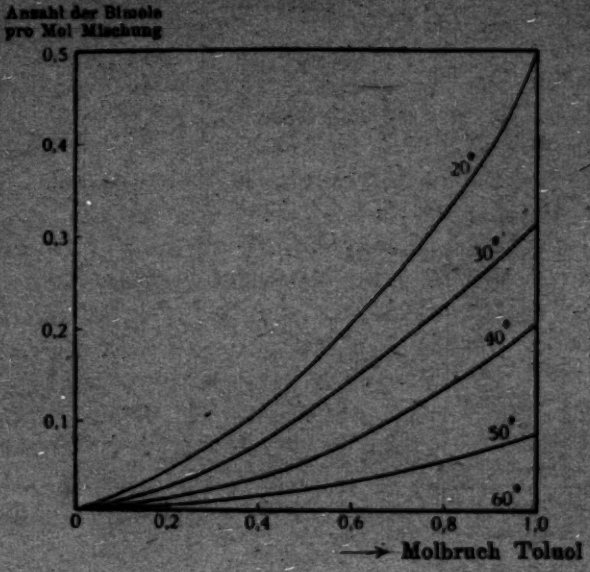


Fig. 7.

Doppelmoleküle aufzuweisen. Dementsprechend muß sich auch das Molekulargewicht des Toluols mit der Temperatur ändern. Das oben angegebene Molekulargewicht: $M_i = 92{,}06$ hat infolgedessen nur solange diesen Wert, als das Toluol rein monomolekular ist. Sowie sich die Monomoleküle zu Bimolekülen zusammenballen, beginnt das Molekulargewicht zu wachsen. Die folgende Tab. 11 zeigt die Zunahme des Molekulargewichts des reinen Toluols mit fallender Temperatur.

Tabelle 11.

Das Molekulargewicht des Toluols.

$t°$	M
60°	92,06
50°	99,74
40°	110,75
30°	120,83
20°	138,09

Auf Grund obiger Darlegungen kann somit *zusammenfassend* gesagt werden:

Die Dampfspannungskurven der Benzol-Toluol-Gemische, die als Funktion des Molenbruchs dargestellt sind, lassen auf eine Assoziation des Toluols schließen; diese konnte quantitativ mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes angegeben werden. Die Rechnungen zeigen, daß das flüssige Toluol bei 20° C 50 Proz. Bimoleküle, bei 50° nur noch 8 Proz. Bimoleküle besitzt und bei 60° sich bereits rein monomolekular verhält. Die Abnahme der Assoziation mit wachsender Temperatur ist aus den Dampfspannungskurven direkt zu ersehen, und zwar dadurch, daß ihre Abweichungen von der Geraden mit zunehmender Temperatur geringer werden, bis die Dampfspannungskurve bei 60° selbst eine Gerade wird. Die Dampfdrucke wurden über das Temperaturintervall von 20° bis 60° von 10 zu 10° untersucht. Die gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Werten zeigt, daß *die Forderungen der Theorie der konzentrierten Lösungen für das Gemisch Benzol-Toluol bezüglich der Dampfspannungen über das ganze Temperaturgebiet erfüllt sind.*

Charlottenburg, Institut für physik. Chemie
u. Elektrochemie der Techn. Hochschule.

(Eingegangen 8. November 1918.)

6. *Die spezifische Wärme von Argon und einigen mehratomigen Gasen;* von *Wilhelm Heuse.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

§ 1. Die vorliegende Veröffentlichung ist die Fortsetzung von zwei früheren Arbeiten, welche die spezifische Wärme der Luft, des Heliums und einiger zweiatomiger Gase behandelten und über die in diesen Annalen bereits berichtet worden ist.[1]) Die früher angewendete Meßmethode (Methode der kontinuierlichen Strömung) wurde unverändert in der Form beibehalten, in der sie in der zweiten der genannten Veröffentlichungen ausführlich beschrieben ist. Die Messungen erstreckten sich von Zimmertemperatur abwärts bis in die Nähe der Kondensationstemperaturen der betreffenden Gase. Bei den Untersuchungen unterhalb 0° wurde ein mit Petroläther gefüllter Thermostat der von Henning[2]) angegebenen Bauweise benutzt. Folgende Gase wurden untersucht:

Argon Ar	Methan CH_4
Kohlensäure CO_2[3])	Acethylen C_2H_2
Stickoxydul N_2O[3])	Äthylen C_2H_4
Stickoxyd NO	Äthan C_2H_6.

§ 2. Darstellung der Gase.

Argon wurde nach dem Verfahren von Fischer und Ringe[4]) hergestellt. Der Grad der Reinheit wurde vor und nach den Einzelmessungen spektralanalytisch und häufig durch

1) K. Scheel und W. Heuse, Ann. d. Phys. 37. p. 79—95. 1912; 40. p. 473—492. 1913.

2) F. Henning, Zeitschr. f. Instkde. 33. p. 33—38. 1913.

3) Die Messungen an Kohlensäure und Stickoxydul wurden in Gemeinschaft mit Herrn K. Scheel ausgeführt.

4) F. Fischer und O. Ringe, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. p. 2017. 1908; vgl. auch L. Holborn und H. Schultze, Ann. d. Phys. 47. p. 1103—1104. 1915.

Dichtebestimmungen kontrolliert. Der Einfluß der nach lange dauernden Versuchen festgestellten Luftbeimengungen lag innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche, die auf etwa 0,5 Proz. geschätzt werden. Für die normale Dichte des Argons wurde der Wert 0,001783 angenommen, der mit dem neuesten von H. Schultze[1]) gegebenen 0,00178376 in genügender Übereinstimmung ist.

Kohlensäure wurde käuflichen Stahlflaschen entnommen.

Stickoxydul wurde durch Erhitzen von Ammoniumnitrat gewonnen und zur Entfernung von etwa vorhandenem Stickoxyd über eine konzentrierte Lösung von Eisenvitriol und zur Trocknung über konzentrierte Schwefelsäure geleitet.

Stickoxyd wurde durch Einwirken von Salpetersäure auf Kupferspäne gewonnen. Man ließ das entwickelte Gas entweichen, bis es farblos war; um es von Stickstoff und Stickoxydul zu befreien, wurde es in kalte konzentrierte Lösung von Eisenvitriol bis zu deren Sättigung eingeleitet und nach Abpumpen des nicht gelösten Gases durch Erwärmen wieder ausgetrieben und getrocknet. Das aus der Lösung ausgetriebene zu den Messungen benutzte Gas wurde von kalter Eisenvitriollösung bis auf $^1/_{1000}$ seines Volumens absorbiert.

Methan wurde durch Einwirken von Wasser auf Aluminiumkarbid gewonnen und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Ein Normalliter des benutzten Gases wog 0,722 g. Von Baume und Perot[2]) wurde 0,7168, von Thomson[3]) 0,7209 beobachtet, während der theoretische, aus dem Molekulargewicht berechnete Wert 0,7159 beträgt.

Acethylen wurde durch Einwerfen von Kalziumkarbid in Wasser entwickelt, getrocknet und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Äthylen wurde durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Äthylenbromid in Gegenwart von granuliertem Zink gewonnen. Das Gas wurde mit Wasser, Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Ein Normalliter wog 1,264 g. Von

1) H. Schultze, Ann. d. Phys. 48. p. 269—272. 1915.
2) Baume und Perot, Journ. Chim. phys. 6. p. 610. 1908.
3) Thomson, Gmelins Handbuch.

M. Stahrfoss und Ph. Guye[1]) wurde 1,2615 beobachtet; der theoretische Wert ist 1,252.

Äthan wurde durch elektrolytische Zersetzung einer konzentrierten Kaliumazetatlösung gewonnen. Das an der Anode abgeschiedene Gas wurde über konzentrierte Schwefelsäure, Kalilauge und Phosphorpentoxyd geführt und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Ein Normalliter des benutzten Gases wog 1,347 g; nach Baume und Perot[2]) wiegt ein Normalliter 1,3567; der theoretische Wert ist 1,342.

§ 8. Ergebnisse.

Die Beobachtungsergebnisse sind in den folgenden Tabellen 1—8 dargestellt. Die Anordnung der Tabellen ist die gleiche, wie diejenige der entsprechenden Tabellen in der erwähnten früheren Veröffentlichung.

Die unter $c_{beob.}$ aufgeführten Werte sind auch jetzt nach einer Formel

$$c_p = \frac{A}{Q\,\Delta t}\left(1 - \frac{k}{Q^2}\right)$$

berechnet; hierbei ist A die dem Gasstrom zugeführte elektrische Energie, Q die pro Sekunde das Kalorimeter durchströmende Gasmenge, bei deren Berechnung aus Volumen und Dichte als normale Dichte des Gases der am Kopf jeder Tabelle angegebene Wert d_0 zugrunde gelegt wurde. Δt ist die Temperaturerhöhung, die das Gas erfährt, und k eine Konstante. Die Werte von k hängen von der Temperatur ab. Für Zimmertemperatur, $-78°$ und $-182°$, wurden sie aus Beobachtungen mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten ermittelt. Für die mit Hilfe des Petroläthertherthermostaten hergestellten Zwischentemperaturen wurde der bei Zimmertemperatur gefundene Wert benutzt; eine direkte Bestimmung von k konnte in diesen Fällen nicht erfolgen, da es nicht gelang, bei Versuchen mit langsamer Strömung die Temperaturen genügend lange konstant zu halten. Hier sei erwähnt, daß die mit Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff (l. c.) ausgeführten Messungen gezeigt haben, daß die Änderung von k mit der

1) M. Stahrfoss und Ph. Guye, Arch. de la Soc. phys. et nat. 28. 1909.

2) Baume und Perot, Journ. Chim. phys. 6. p. 610. 1908.

Temperatur nur gering ist; daher liegen die Fehler, die durch diese vereinfachende Annahme herbeigeführt werden können, innerhalb der Genauigkeit des Endresultats, die auf etwa 5 Promille geschätzt wird. δ sind die Abweichungen der Einzelwerte $c_{beob.}$ vom Mittelwert c_p in Einheiten der letzten Stelle.

Die Schlußwerte c_p sind in die zusammenfassende Tabelle 9 übertragen, und aus ihnen die in der vierten Spalte der Tabelle hinzugefügten Werte der spezifischen Wärme in kalorischem Maße durch Multiplikation mit dem Wärmeäquivalent der Wattsekunde 0,2387 $\frac{g - Kal._{15}}{Watt \cdot sec.}$ [1]) berechnet. Die nächsten Spalten der Tabelle enthalten dann C_p, das Produkt aus c_p in kalorischem Maße und dem Molekulargewicht, den mit Hilfe thermodynamischer Beziehungen und der Berthelotschen Zustandsgleichung berechneten (l. c. p. 483) Wert C_v, ferner die für den idealen Gaszustand geltenden C_{p0} und C_{v0} und schließlich das Verhältnis der spezifischen Wärmen

$$\varkappa = \frac{C_p}{C_v} \text{ bzw. } \varkappa_0 = \frac{C_{p0}}{C_{v0}}.$$

Tabelle 1. Argon.

$d_0 = 0{,}001783$

Tag 1914	Badtemp. °C.	Q g	A Watt	Δt °C.	$A/Q \cdot \Delta t$ $\frac{Watt \cdot sec}{g \cdot Grad}$	$c_{beob.}$ $\frac{Watt \cdot sec}{g \cdot Grad}$	δ
18. 2.	11,8	0,06931	0,1463	3,877	$0{,}544_6$	0,538	+ 2
18. 2.	11,8	0,06928	0,1463	3,875	$0{,}544_0$	0,534	+ 3
1. 4.	12,3	0,06807	0,1641	4,454	$0{,}541_2$	0,530	− 1
29. 1.	11,3	0,06772	0,1185	3,196	$0{,}547_4$	0,536	+ 5
1. 4.	12,4	0,06743	0,1641	4,500	$0{,}540_0$	0,529	− 2
10. 2.	10,9	0,06727	0,1663	4,557	$0{,}542_6$	0,531	0
10. 2.	10,8	0,06725	0,1663	4,553	$0{,}543_0$	0,531	0
30. 1.	11,9	0,06700	0,1185	3,265	$0{,}541_7$	0,530	− 1
10. 2.	10,8	0,06697	0,1662	4,552	$0{,}545_3$	0,534	+ 3
31. 1.	12,1	0,06582	0,1477	4,145	$0{,}545_5$	0,533	+ 2
12. 3.	18,6	0,06279	0,1733	5,101	$0{,}541_9$	0,528	− 3
21. 7.	16,6	0,06087	0,1736	5,220	$0{,}546_8$	0,532	+ 1

1) Dieser Wert für das Wärmeäquivalent der Wattsekunde ist der vom A. E. F. vorgeschlagene. Nach neueren Versuchen von W. Jaeger und H. v. Steinwehr, Berl. Ber. p. 424—432, 1915, beträgt er 0,2390 $\frac{g \cdot Kal.\ 15}{Watt \cdot sec.}$.

Tabelle 1 (Fortsetzung). Argon.

$d_0 = 0{,}001783$

Tag 1914	Badtemp. °C.	Q g	A Watt	Δt °C.	$A/Q \cdot \Delta t$ Watt·sec / g·Grad	$c_{beob.}$ Watt·sec / g·Grad	δ
14. 8.	18,7	0,06024	0,1731	5,296	$0{,}542_3$	0,528	− 3
7. 8.	18,0	0,06014	0,1736	5,302	$0{,}544_3$	0,530	− 1
22. 1.	10,5	0,05985	0,1222	3,757	$0{,}548_4$	0,529	− 2
23. 1.	10,9	0,05939	0,1529	4,728	$0{,}544_4$	0,530	− 1
12. 5.	12,9	0,05924	0,1635	5,068	$0{,}545_0$	0,530	− 1
11. 2.	10,9	0,05190	0,1319	4,608	$0{,}551_4$	0,532	+ 1
11. 2.	10,9	0,05180	0,1319	4,618	$0{,}551_3$	0,532	+ 1
8. 2.	10,4	0,05111	0,1044	3,789	$0{,}546_3$	0,526	− 5
13. 5.	12,7	0,05111	0,1634	5,812	$0{,}550_3$	0,530	− 1
13. 2.	11,2	0,04751	0,1071	4,061	$0{,}555_2$	0,532	+ 1
12. 2.	11,4	0,04740	0,0887	3,359	$0{,}557_4$	0,534	+ 3
12. 2.	11,4	0,04730	0,0887	3,358	$0{,}558_0$	0,535	+ 4
16. 2.	12,2	0,03303	0,0685	3,296	$0{,}588_2$	0,532	+ 1
17. 2.	12,3	0,03301	0,0685	3,287	$0{,}583_4$	0,532	+ 1
		$k = 9{,}6_1 \times 10^{-5}$			$c_{p\,(15°)} = 0{,}531$		
20. 5.	− 182	0,05790	0,1611	4,849	$0{,}574_0$	0,558	+ 2
16. 5.	− 182	0,05121	0,1610	5,461	$0{,}575_7$	0,555	− 1
16. 5.	− 182	0,05109	0,1610	5,481	$0{,}580_3$	0,560	+ 4
15. 5.	− 182	0,05099	0,1610	5,503	$0{,}578_3$	0,553	− 3
15. 5.	− 182	0,05092	0,1610	5,509	$0{,}578_9$	0,553	− 3
15. 5.	− 182	0,05085	0,1610	5,515	$0{,}574_1$	0,555	− 1
23. 5.	− 182	0,03194	0,0716	3,667	$0{,}611_2$	0,556	0
23. 5.	− 182	0,03185	0,0716	3,665	$0{,}613_4$	0,557	+ 1
		$k = 1{,}0 \times 10^{-4}$			$c_{p\,(-180°)} = 0{,}556$		

Tabelle 2. Kohlensäure.

$d_0 = 0{,}001977$

Tag 1911	Badtemp. °C.	Q g	A Watt	Δt °C.	$A/Q \cdot \Delta t$ Watt·sec / g·Grad	$c_{beob.}$ Watt·sec / g·Grad	δ
						(red. auf 20°)	
31. 8.	19,7	0,1096	0,4432	4,728	$0{,}855_3$	0,848	+ 2
1. 9.	19,2	0,1047	0,4496	4,910	$0{,}854_3$	0,846	0
31. 8.	19,7	$0{,}0676_8$	0,3514	6,016	$0{,}863_1$	0,845	− 1
1. 9.	19,2	$0{,}0394_3$	0,2397	6,774	$0{,}897_7$	0,846	0
		$k = 8{,}5_4 \times 10^{-5}$			$c_{p\,(20°)} = 0{,}846$		
5. 9.	− 78	0,1410	0,5279	4,873	$0{,}768_4$	0,767	− 1
5. 9.	− 78	0,1198	0,4370	4,729	$0{,}771_3$	0,769	+ 1
4. 9.	− 78	0,1197	0,4382	4,746	$0{,}771_2$	0,769	+ 1
5. 9.	− 78	$0{,}0720_6$	0,2852	5,104	$0{,}775_1$	0,768	0
		$k = 4{,}6 \times 10^{-5}$			$c_{p\,(-75°)} = 0{,}768$		

Tabelle 3. Stickoxydul.

$d_0 = 0{,}001978$

Tag 1912	Badtemp. °C.	Q g	A Watt	Δt °C.	$A/Q \cdot \Delta t$ Watt·sec / g·Grad	$c_{beob.}$ Watt·sec / g·Grad	δ
						(red. auf 20°)	
28. 10.	14,5	$0{,}0714_3$	0,2591	4,105	$0{,}888_1$	0,878	− 1
28. 10.	14,5	$0{,}0714_0$	0,2591	4,106	$0{,}888_7$	0,878	− 1
28. 10.	14,4	$0{,}0713_5$	0,2591	4,104	$0{,}884_0$	0,880	+ 1
23. 10.	15,3	$0{,}0354_0$	0,1944	5,980	$0{,}916_4$	0,883	+ 4
31. 10.	16,2	$0{,}0353_5$	0,1946	6,056	$0{,}909_0$	0,875	− 4
31. 10.	16,2	$0{,}0353_4$	0,1946	6,049	$0{,}910_3$	0,876	− 3
28. 10.	15,3	$0{,}0347_4$	0,1944	5,990	$0{,}915_3$	0,882	+ 3
		$k = 4{,}8 \times 10^{-5}$			$c_{p\,(20°)} = 0{,}879$		
						(red. auf 30°)	
28. 11.	− 30,7	0,07043	0,1932	3,254	$0{,}842_9$	0,834	− 1
23. 11.	− 30,0	0,07042	0,1934	3,255	$0{,}844_0$	0,835	0
		$k = 4{,}8 \times 10^{-5}$			$c_{p\,(-30°)} = 0{,}835$		
						(red. auf 70°)	
10. 12.	− 73,5	0,07262	0,1926	3,298	$0{,}804_1$	0,797	0
		$k = 4{,}8 \times 10^{-5}$			$c_{p\,(-70°)} = 0{,}797$		

Tabelle 4. Stickoxyd.

$d_0 = 0{,}001342$

Tag 1913	Badtemp. °C.	Q g	A Watt	Δt °C.	$A/Q \cdot \Delta t$ Watt·sec / g·Grad	$c_{beob.}$ Watt·sec / g·Grad	δ
22. 4.	13,7	0,05164	0,2231	4,237	1,020	1,007	− 5
21. 4.	10,9	0,05163	0,2233	4,234	1,021	1,008	− 4
21. 4.	11,1	0,05163	0,2232	4,237	1,021	1,008	− 4
22. 4.	13,8	0,05161	0,2231	4,237	1,021	1,008	− 4
23. 4.	12,0	0,05150	0,2231	4,228	1,025	1,012	0
23. 4.	12,1	0,05148	0,2231	4,223	1,026	1,013	+ 1
9. 4.	12,3	0,05123	0,2601	4,967	1,023	1,010	− 2
9. 4.	12,1	0,05118	0,2602	4,956	1,026	1,013	+ 1
9. 4.	12,2	0,05112	0,2602	4,960	1,026	1,013	+ 1
9. 4.	12,2	0,05111	0 2602	4,957	1,027	1,014	+ 2
5. 4.	14,4	0,05071	0,2611	4,987	1,032	1,019	+ 7
21. 5.	14,9	0,05067	0,2262	4,367	1,022	1,009	− 3
10. 4.	11,5	0,05055	0,2243	4,328	1,025	1,012	0
10. 4.	11,5	0,05049	0 2243	4,325	1,027	1,014	+ 2
8. 4.	12,8	0,01991	0,09913	4,513	1,103	1,011	− 1
8. 4.	12,9	0,01990	0,09911	4,512	1,104	1,012	0
8. 4.	12,8	0,01980	0,09915	4,516	1,109	1,015	+ 3
		$k = 3{,}31 \times 10^{-5}$			$c_{p\,(15°)} = 1{,}012$		

Tabelle 4 (Fortsetzung). Stickoxyd.

$d_0 = 0{,}001842$

Tag 1913	Badtemp. °C.	Q g	A Watt	Δt °C.	$A/Q \cdot \Delta t$ Watt·sec / g·Grad	$c_{beob.}$ Watt·sec / g·Grad	δ
10. 5.	−48,4	0,05198	0,2231	4,219	1,014	1,001	—
		$k = 3{,}3 \times 10^{-5}$			$c_{p(-45°)} = 1{,}001$		
15. 5.	−58,9	0,05154	0,2220	4,196	1,027	1,014	—
		$k = 3{,}3 \times 10^{-5}$			$c_{p(-55°)} = 1{,}014$		
16. 5.	−82,2	0,05104	0,2219	4,155	1,046	1,033	+ 9
23. 5.	−82,2	0,05078	0,2257	4,324	1,028	1,015	− 9
		$k = 3{,}3 \times 10^{-5}$			$c_{p(-80°)} = 1{,}024$		

Tabelle 5. Methan.

$d_0 = 0{,}000722$

Tag 1913	Badtemp. °C.	Q g	A Watt	Δt °C.	$A/Q \cdot \Delta t$ Watt·sec / g·Grad	$c_{beob.}$ Watt·sec / g·Grad	δ
28. 8.	16,5	0,03193	0,3036	4,258	2,233	2,22	0
12. 8.	15,8	0,03161	0,3045	4,292	2,244	2,23	+ 1
14. 8.	15,6	0,03186	0,3042	4,348	2,231	2,22	0
16. 8.	15,0	0,01277	0,1087	3,690	2,306	2,22	0
		$k = 5{,}8 + 10^{-6}$			$c_{p(15°)} = 2{,}22$		
30. 8.	4,7	0,03170	0,3036	4,322	2,216	2,20	—
		$k = 5{,}8 \times 10^{-6}$			$c_{p(5°)} = 2{,}20$		
25. 8.	−31,7	0,03231	0,3037	4,393	2,140	2,13	—
		$k = 5{,}8 \times 10^{-6}$			$c_{p(-30°)} = 2{,}13$		
22. 8.	−56,9	0,03248	0,3038	4,412	2,123	2,11	—
		$k = 5{,}8 \times 10^{-6}$			$c_{p(-55°)} = 2{,}11$		
28. 8.	−80,5	0,03233	0,3038	4,421	2,125	2,11	—
		$k = 5{,}8 \times 10^{-6}$			$c_{p(-80°)} = 2{,}11$		

Tabelle 6. Acethylen.

$d_0 = 0{,}001162$

Tag 1913	Badtemp. °C.	Q g	A Watt	Δt °C.	$A/Q \cdot \Delta t$ Watt·sec / g·Grad	$c_{beob.}$ Watt·sec / g·Grad	δ
8. 7.	15,1	0,04863	0,2246	2,744	1,683	1,674	− 6
19. 7.	17,7	0,04825	0,3063	3,765	1,686	1,677	− 3
12. 7.	16,0	0,04797	0,3068	3,765	1,696	1,687	+ 7
9. 7.	15,8	0,01758	0,2248	7,816	1,748	1,680	0
		$k = 1{,}2 \times 10^{-5}$			$c_{p\,(18°)} = 1{,}680$		
7. 7.	−72,1	0,04898	0,2238	3,095	1,477	1,470	—
		$k = 1{,}2 \times 10^{-5}$			$c_{p\,(-71°)} = 1{,}470$		

Tabelle 7. Äthylen.

$d_0 = 0{,}001264$

Tag 1913	Badtemp. °C.	Q g	A Watt	Δt °C.	$A/Q \cdot \Delta t$ Watt·sec / g·Grad	$c_{beob.}$ Watt·sec / g·Grad	δ
23. 7.	15,8	0,05144	0,3054	3,857	1,540	1,531	+ 4
25. 7.	16,3	0,05023	0,3056	3,970	1,532	1,523	− 4
24. 7.	15,8	0,01838	0,1093	3,718	1,599	1,528	+ 1
		$k = 1{,}5 \times 10^{-5}$			$c_{p\,(18°)} = 1{,}527$		
28. 7.	−38,5	0,05026	0,3056	4,415	1,377	1,369	—
		$k = 1{,}5 \times 10^{-5}$			$c_{p\,(-36°)} = 1{,}371$		
30. 7.	−70,5	0,05136	0,3056	4,502	1,322	1,314	—
		$k = 1{,}5 \times 10^{-5}$			$c_{p\,(-68°)} = 1{,}314$		
6. 8.	−93,1	0,05109	0,3051	4,600	1,298	1,291	—
		$k = 1{,}5 \times 10^{-5}$			$c_{p\,(-91°)} = 1{,}291$		

Tabelle 8. Äthan.

$d_0 = 0{,}001347$

Tag 1913	Badtemp. °C.	Q g	A Watt	Δt °C.	$A/Q \cdot \Delta t$ Watt·sec / g·Grad	$c_{beob.}$ Watt·sec / g·Grad	δ
26. 9.	14,0	0,05618	0,3016	3,095	1,734	1,727	− 1
7. 10.	13,7	0,05575	0,3011	3,113	1,735	1,728	0
7. 10.	13,6	0,05552	0,3011	3,111	1,743	1,736	+ 8
11. 10.	12,9	0,05375	0,3006	3,238	1,727	1,719	− 9
10. 10.	14,0	0,01668	0,1684	5,587	1,807	1,728	− 5
8. 10.	13,5	0,01640	0,1829	4,451	1,821	1,733	+ 5
		$k = 1{,}3 \times 10^{-5}$			$c_{p\,(15°)} = 1{,}728$		

Tabelle 8 (Fortsetzung). Äthan.

$d_0 = 0{,}001847$

Tag 1913	Badtemp. °C.	Q g	A Watt	Δt °C.	$A/Q \cdot \Delta t$ Watt·sec / g·Grad	$c_{beob.}$ Watt·sec / g·Grad	δ
22. 10.	−37,2	0,05304	0,3004	3,668	1,544	1,537	− 2
22. 10.	−37,2	0,05302	0,3004	3,660	1,548	1,541	+ 2
		$k = 1{,}8 \times 10^{-3}$			$c_{p(-35°)} = 1{,}539$		
23. 10.	−84,7	0,05360	0,3004	3,834	1,462	1,455	—
		$k = 1{,}8 \times 10^{-3}$			$c_{p(-82°)} = 1{,}455$		

Tabelle 9.

	Temp. °C.	c_p elektrisch	c_p kalorisch	C_p	C_v	C_{p_0}	C_{v_0}	$\varkappa$	$\varkappa_0$
Argon Ar $d_0 = 0{,}001783$	+ 15	0,531	0,127	5,07	3,07	5,05	3,07	1,65	1,65
	−180	0,556	0,133	5,31	3,01	4,85	2,86	1,76	1,69
Kohlensäure CO_2 $d_0 = 0{,}001977$	+ 20	0,846	0,202	8,88	6,85	8,82	6,83	1,30	1,29
	− 75	0,768	0,183	8,07	5,90	7,79	5,81	1,37	1,34
Stickoxydul N_2O $d_0 = 0{,}001978$	+ 20	0,879	0,210	9,24	7,20	9,16	7,17	1,28	1,28
	− 30	0,835	0,200	8,79	6,71	8,65	6,67	1,31	1,30
	− 70	0,797	0,190	8,37	6,23	8,14	6,16	1,34	1,32
Stickoxyd NO $d_0 = 0{,}001342$	+ 15	1,012	0,242	7,25	5,25	7,23	5,25	1,38	1,38
	− 45	1,001	0,239	7,17	5,16	7,14	5,15	1,39	1,39
	− 55	1,014	0,242	7,26	5,25	7,22	5,24	1,38	1,38
	− 80	1,024	0,244	7,33	5,31	7,28	5,29	1,38	1,38
Methan CH_4 $d_0 = 0{,}000722$	+ 15	2,22	0,530	8,50	6,50	8,48	6,49	1,31	1,31
	+ 5	2,20	0,525	8,42	6,41	8,39	6,40	1,31	1,31
	− 30	2,13	0,508	8,14	6,12	8,09	6,10	1,33	1,33
	− 55	2,11	0,504	8,08	6,05	8,02	6,03	1,34	1,33
	− 80	2,11	0,504	8,08	6,03	7,99	6,00	1,34	1,33
Acethylen C_2H_2 $d_0 = 0{,}001162$	+ 18	1,680	0,401	10,43	8,38	10,34	8,35	1,25	1,24
	− 71	1,470	0,351	9,13	6,96	8,86	6,87	1,31	1,29
Äthylen C_2H_4 $d_0 = 0{,}001264$	+ 18	1,527	0,365	10,22	8,18	10,14	8,15	1,25	1,24
	− 36	1,371	0,327	9,17	7,08	9,02	7,03	1,30	1,28
	− 68	1,314	0,314	8,79	6,68	8,54	6,55	1,33	1,30
	− 91	1,291	0,308	8,64	6,41	8,28	6,29	1,35	1,32
Äthan C_2H_6 $d_0 = 0{,}001847$	+ 15	1,728	0,413	12,40	10,33	12,28	10,29	1,20	1,19
	− 35	1,539	0,367	11,04	8,90	10,82	8,83	1,24	1,23
	− 82	1,455	0,347	10,44	8,15	9,99	8,00	1,28	1,25

(Eingegangen 19. Februar 1919.)

7. *Elektrizitätserregung beim Zerspritzen von Flüssigkeiten (Balloelektrizität);* *von C. Christiansen.*

Vierter Teil.

(Nach dem Tode des Verfassers von Johanne Christiansen übersetzt.)

§ 1. *Einleitung.* Es ist in mehreren Beziehungen von großem Interesse zu untersuchen, ob isomere Verbindungen dieselbe Ballität haben oder nicht. J. J. Thomson[1]) war der erste, der diese Fragen zu beantworten versuchte durch eine Untersuchung der drei Dioxybenzolen: Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon. Er fand, daß die zwei erstgenannten, dieselbe Ballität wie Wasser hatten, während Hydrochinon einen viel kräftigeren Ausschlag gab. Ich habe später dieselben isomeren Verbindungen untersucht und gefunden, daß alle drei eine verschiedene Ballität hatten.[2]) In derselben Abhandlung habe ich Messungen der Ballität von Mischungen von Kaliumchlorid mit Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol und Isobutylalkohol mitgeteilt. Die zwei letzteren verhielten sich ganz gleich, während die zwei erstgenannten einige Verschiedenheiten zeigten.

Es war geboten, neue Versuche anzustellen, um diese Sache aufzuklären. Die Schwierigkeit lag namentlich darin, die gewünschten isomeren chemischen Verbindungen darzustellen. Ich habe mich daher an Professor A. Christensen, der für diese Untersuchungen immer ein großes Interesse gezeigt hat, gewendet, und bat ihn, mir dabei behilflich zu sein. Er hat dies mit großer Bereitwilligkeit getan, und ich bin ihm daher meinen besten Dank schuldig. Im folgenden werde ich das Resultat der Versuche mitteilen, die ich mit dem Material vorgenommen habe, daß er mir überlassen hat. Wie man sehen wird, ist es nicht gelungen, die Aufgabe zu lösen; nur einzeln

1) Phil. mag. (5). 37. p. 341. 1894.

2) C. Christiansen, Ann. d. Phys. 40. p. 240. 1913.

dastehende Resultate konnten erlangt werden. Ich habe nichtsdestoweniger gemeint, daß sie der Veröffentlichung wert waren, weil sie doch immer bei weitergehenden Untersuchungen orientieren können.

§ 2. *Weinsäure.* Diese Säure kommt in vier Modifikationen vor, und balloelektrische Versuche mit diesen gaben die folgenden Resultate:

	allein	mit 2 mol Alkohol gemischt	mit 2 n NaCl gemischt
d-Weinsäure $^1/_{10}$ mol . .	0,5	42,2	÷ 1,8
l-Weinsäure $^1/_{10}$ „ . .	0,5	43,0	÷ 1,8
Traubensäure $^1/_{10}$ „ . .	0,5	44,2	÷ 1,8
Mesoweinsäure $^1/_{10}$ „ . .	0,5	47,2	÷ 1,8
Natriumchlorid $^1/_{10}$ „ . .	—	50,0	—
Wasser	4,0	—	÷ 1,6

Aus dieser Tabelle ersieht man:

1. Daß diese Säuren in wässeriger Lösung eine sehr geringe ballische Wirkung haben, somit den anorganischen Säuren am nächsten stehen.

2. Dasselbe geht daraus hervor, daß sie, mit NaCl gemischt, ebenso große Ausschläge geben wie eine Mischung von Wasser und NaCl.

3. Auch die balloelektrischen Ausschläge bei Mischungen mit Alkohol verhalten sich wie Mischungen von NaCl und Alkohol; sie sind also sehr groß.

4. Die Ballitäten von Mischungen der Weinsäuren mit Alkohol variieren ein wenig für die verschiedenen Weinsäuren. Es ist daher möglich, daß die Ballität der Säuren nicht ganz gleich ist. Das Hauptresultat der Tabelle ist aber, daß die Säuren wesentlich aballisch sind.

Nachdem diese Versuche ausgeführt waren, standen die Lösungen neun Monate. Nach dieser Zeit war in der *d*-Weinsäure etwas, in den drei anderen viel Schimmel vorhanden. Die Lösungen allein gaben nun alle den Ausschlag 0; mit 2 mol NaCl gemischt war der Ausschlag ÷ 1, *d*-Weinsäure mit 2 mol Alkohol gemischt gab 46, die drei anderen 50. Die Schimmelbildung hatte also das balloelektrische Verhalten nicht sehr beeinflußt; die Säuren waren immer noch aballisch.

§ 3. *Chlorpropionsäure.* Professor A. Christensen hat mir weiter wässerige Lösungen von α-Monochlorpropionsäure, β-Monochlorpropionsäure und Propionsäure überlassen. Alle drei Lösungen waren 1 mol.

Datum	mit 2 n NaCl gemischt	m_b			
		$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_{10}$	$^1/_{64}$
5. Mai 1915	Propionsäure	113,0	101,0	52,0	11,5
26. „ 1915	„	106,5	94,0	52,0	15,0
5. „ 1915	α-Monochlorpropionsäure	68,5	37,0	14,0	2,5
26. „ 1915	„	12,5	11,0	6,0	0,5
5. „ 1915	β-Monochlorpropionsäure	+ 18,0	+ 27,0	+ 18,5	+ 5,5
26. „ 1915	„	+ 21,5	+ 27,5	+ 14,0	+ 6,0
2. Okt. 1915	„	+ 20,5	+ 22,0	+ 9,0	+ 3,0

Hieraus geht hervor:

1. Daß Propionsäure eine viel größere Ballität als die zwei Chlorsubstitutionen besitzt, was auch zu erwarten war.

2. Daß die α-Verbindung positiv, während die β-Verbindung negativ ist.

3. Daß die β-Verbindung im Laufe der Zeit sich nicht ändert, während die Ballität der α-Verbindung stark abnimmt.

Um das letztere Verhalten näher zu untersuchen, wurde eine neue 1 mol-Lösung der α-Verbindung zubereitet.

Datum	Mischung mit 2 n NaCl	m_b					
		$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$
2. Sept. 1915	α-Monochlorpropionsäure	30	19,5	14	9	5,5	5,5
28. „ 1915	„	+ 20	+ 14,0	+ 25	1	8,0	—

Es war also kein Zufall, daß die Ballität mit der Zeit abnimmt. Professor A. Christensen hat mir folgendes über die benutzte α-Chlorpropionsäure mitgeteilt:

Das Präparat war von Schuchardts Fabrik, Görlitz geliefert. Die Lösung enthält kein Chlorion. Ihre Konzentration wurde bei alkalimetrischer Titrierung bestimmt. Der Inhalt von Chlor wurde nach Verseifung bestimmt und gab dasselbe Resultat; das Präparat scheint somit rein zu sein.

Man könnte sich die Möglichkeit denken, daß der Abfall in Balloelektrizität durch Stehen darin begründet war, daß die Säure zu β-Chlorpropionsäure umgebildet wurde. Wenn dies der Fall war, müßte die Leitfähigkeit sich auch geändert haben, weil die β-Säure viel weniger ionisiert ist. Die Leitfähigkeit war aber nicht geändert. Auch konnte eine Bildung von Chlor-Ion nicht nachgewiesen werden.

Auch konnte angenommen werden, daß eine flüchtige Unreinheit zugegen war; der aromatische Geruch der Lösung verschwand nämlich nach Erwärmung. Wir unterwarfen daher eine $^1/_2$ mol Lösung einer fraktionierten Destillation auf dem Wasserbad. Das Destillat, das einen aromatischen Geruch hatte, nenne ich G („Geruch"). Es wurde aufgefüllt bis zum ursprünglichen Volumen, und die Restlösung (R) wurde auch bis zum selben Volumen aufgefüllt. Die letztere hatte einen sauren Geruch. Ich untersuchte jetzt, wie gewöhnlich die Ballität von G und R und kam zu folgendem Resultat:

Mischung mit 2 n NaCl	m_b				
	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_m$
α-Chlorpropionsäure D . . .	3,0	1,5	0	2,0	—
„ R . . .	+ 13,2	+ 5,5	1,0	3,0	1,5
„ B . . .	+ 13,0	+ 4,0	1,5	3,0	—

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Erwärmung im Wasserbad dieselbe Wirkung auf die α-Säure wie das Hinstellen auf längere Zeit hat. Man könnte sich die Möglichkeit denken, daß die balloelektrische Kraft im „Geruche" G vorhanden wäre; dies ist jedoch unwahrscheinlich, weil in diesem Falle G eine größere balloelektrische Wirkung als die gefundene enthalten müßte. Hiermit in Übereinstimmung ist die Versuchsreihe B, die die Ausschläge einer Mischung von 4 ccm 2 mol NaCl mit 2 ccm 1 mol alte α-Chlorpropionsäure und 2 ccm des „Geruchs" G angibt. Hier ist keine Wirkung des „Geruches" zu spüren.

§ 4. *Oxybuttersäure.* Professor A. Christensen hat mir Lösungen von α- und β-Oxybuttersäure mit der Bemerkung überlassen, daß die α-Säure sicher rein wäre, von der β-Säure könnte dasselbe dagegen nicht mit Sicherheit behauptet werden.

Mischung von $^1/_2$ n Oxybuttersäure mit Elektrolytlösungen

Elektrolyt	α	β
2 n Natriumchlorid . . .	47	125
1 n Schwefelsäure . . .	38	120
$^1/_2$ n Natronlauge	8	130
Wasser	25	102

Die ballolytische Wirksamkeit der β-Säure ist somit mehrmals größer als die der α-Säure. Merkwürdig ist es, daß die β-Säure von Natronlauge nicht balloelektrisch neutralisiert wird.

Mit demselben Präparat der α-Säure, aber einem neuen von der β Säure wurde der folgende Versuch angestellt.

Mischung von Oxybuttersäure mit 2 n Natriumchlorid.

	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$	$^1/_{256}$	$^1/_{512}$	0
α	48	34	20	9,5	3	—	—	—	—	+ 1
β	—	125	>125	108,0	75	40	20	8	3	+ 1

Hiernach ist kein Grund vorhanden, die Reinheit des zuerst verwendeten β-Säure-Präparats zu bezweifeln.

Weil $^1/_8$ n α-Säure und $^1/_{128}$ n β-Säure dieselbe Wirkung geben, ist der Ballitätsgrad der β-Säure beinahe 16 mal größer als der der α-Säure.

§ 5. *Chlor- und Brom-Substitutionen.* Einige von den mir von Professor A. Christensen überlassenen Präparate können zur Beantwortung der Frage, ob Chlor- und Brom-Ionen denselben Einfluß auf die Ballität ausüben, benutzt werden.

	m_b						
	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$
Chloralhydrat, Juni 1915	+ 93,5	—	+ 93,0	—	+ 64,0	—	+ 23,5
Bromalhydrat, Juni 1915	+ 88,0	—	+ 97,0	—	+ 61,0	—	+ 16,5
Chloralhydrat, März 1916	+ 77,0	+ 84	+ 74,0	+ 58	+ 35,0	+ 18,0	+ 9,5
Bromalhydrat, März 1916	+ 72,0	+ 85	+ 88,0	+ 61	+ 31,0	+ 12,5	+ 5,5
Monochloressigsäure, Mai 1915 .	+ 31,5	—	+ 14,5	—	+ 5,5	—	+ 1,5
Monobromessigsäure, Mai 1915 .	+ 40,5	—	+ 22,5	—	+ 7,0	—	+ 3,5
Monochloressigsäure, März 1916	+ 22,5	+ 17	+ 11,5	+ 6	—	—	—
Monobromessigsäure, März 1916	+ 26,0	+ 20	+ 12,5	+ 7	—	—	—

Hiernach ist kein großer Unterschied der Wirkungen dieser zwei Substitutionen zu spüren. Dasselbe Resultat wurde früher gefunden.[1])

Von α-Säuren habe ich weiter von Professor A. Christensen α-Monobrombuttersäure und α-Monobromvaleriansäure bekommen; sie gaben die folgenden Ballitäten:

Mischung mit 2 n NaCl	m_b							
	1/5	1/10	1/20	1/40	1/80	1/100	1/200	1/400
Buttersäure	150,5	—	81	—	19,5	—	—	—
α-Monobrombuttersäure, 7. Mai 1915	58,5	—	30	—	5,5	—	—	—
„ 10. Nov. 1915	54,5	—	31	—	5,5	—	—	—
„ 14. März 1916	—	48,0	30	19	4,0	—	—	—
Valeriansäure	—	158,5	—	65	—	13,5	—	1
α-Monobromvaleriansäure, 8. Mai 1915	—	127,0	—	53	—	10,5	—	0
„ 14. März 1916	—	154,0	80	58	24,0	9,0	7,5	—

Während die Ballität der α-Chlorpropionsäure wie schon erwähnt, mit der Zeit stark abgenommen hatte, war für die hier behandelten zwei α-Säuren kaum eine Änderung nachzuweisen. Sie zeigen ganz wie frisch dargestellte α-Chlorpropionsäure eine bedeutende positive Balloelektrizität, die doch hinter der der nicht substituierten Säuren zurücksteht.

Bei früheren Untersuchungen mit Präparaten, die mir Professor Biilmann überlassen hat, habe ich gefunden, daß Mischungen von 1/10 mol α-Monobrombuttersäure und 2 n NaCl den Ausschlag 48,5, identisch mit den oben gefundenen, gaben, während 1/10 α-Isobrombuttersäure 59 gab.

Entsprechende Mischungen mit α-Monobrombernsteinsäure und Isopropylbrommalonsäure gaben beziehungsweise ÷ 10,3 und ÷ 3,5.

Diese Arbeit wurde im Institut für Allgemeine Pathologie zu Kopenhagen ausgeführt, und ich bitte dessen Direktor, Hrn. Professor C. J. Salomonsen, meinen besten Dank entgegenzunehmen.

1) Ann. d. Phys. 51. p. 530—548. 1916.

(Eingegangen 13. März 1919.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Arthur Pfeiffer, Wetzlar G

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1[illegible]

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen

und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

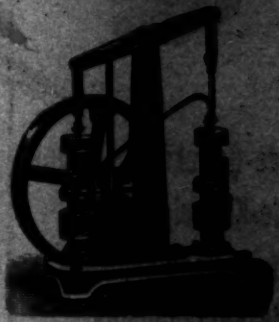
System Pfeiffer, D.R.P. **System Gaede, D.R.P. angemeldet**

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.



Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

		Seite
1.	H. Weyl.	Eine neue Erweiterung der Relativitätstheorie . .	101
2.	Ernst Sedeström.	Peltierwärme samt thermischer und elektrischer Leitfähigkeit einiger festen metallischen Lösungen .	131
3.	L. Holborn.	Über die Abhängigkeit des Widerstandes reiner Metalle von der Temperatur	145
4.	M. Ritter.	Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes, die Druckverschiebung und die Verbreiterung von Serienlinien	170
5.	H. Weyl.	Bemerkung über die axialsymmetrischen Lösungen der Einsteinschen Gravitationsgleichungen	185
6.	R. v. Hirsch.	Über das Leuchten der H-Kanalstrahlen . . .	189

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichnet genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren tunlichst möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1919. № 10.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 59.

1. *Eine neue Erweiterung der Relativitätstheorie;* von *H. Weyl.*

Kap. I. Geometrische Grundlage.

Einleitung. Um den physikalischen Zustand der Welt an einer Weltstelle durch Zahlen charakterisieren zu können, muß 1. die Umgebung dieser Stelle auf *Koordinaten* bezogen sein und müssen 2. gewisse *Maßeinheiten* festgelegt werden. Die bisherige Einsteinsche Relativitätstheorie bezieht sich nur auf den ersten Punkt, die Willkürlichkeit des Koordinatensystems; doch gilt es, eine ebenso prinzipielle Stellungnahme zu dem zweiten Punkt, der Willkürlichkeit der Maßeinheiten, zu gewinnen. Davon soll im folgenden die Rede sein.

Die Welt ist ein vierdimensionales Kontinuum und läßt sich deshalb auf vier Koordinaten $x_0\, x_1\, x_2\, x_3$ beziehen. Der Übergang zu einem anderen Koordinatensystem $\bar{x}_i$ wird durch stetige Transformationsformeln

$$x_i = f_i(\bar{x}_0 \bar{x}_1 \bar{x}_2 \bar{x}_3) \qquad (i = 0, 1, 2, 3) \tag{1}$$

vermittelt. An sich ist unter den verschiedenen möglichen Koordinatensystemen keines ausgezeichnet. Die Relativkoordinaten dx_i eines zu dem Punkte $P = (x_i)$ unendlich benachbarten $P' = (x_i + dx_i)$ sind die Komponenten der infinitesimalen Verschiebung $\overrightarrow{PP'}$ (eines „Linienelementes" in P). Sie transformieren sich beim Übergang (1) zu einem anderen Koordinatensystem $\bar{x}_i$ linear:

$$dx_i = \sum_k a_k^i \, d\bar{x}_k ; \tag{2}$$

a_k^i sind die Werte der Ableitungen $\partial f_i / \partial \bar{x}_k$ im Punkte P. In der gleichen Weise transformieren sich die Komponenten ξ^i irgendeines *Vektors* in P. Mit einem die Umgebung von P bedeckenden Koordinatensystem ist ein „Achsenkreuz" in P verknüpft, bestehend aus den „Einheitsvektoren" e_i mit den Komponenten δ_i^0, δ_i^1, δ_i^2, δ_i^3:

$$\delta_i^k = \begin{cases} 0 & (i \neq k) \\ 1 & (i = k) \end{cases}.$$

Eben auf dieses Achsenkreuz muß man sich stützen, um nichtskalare Größen durch Zahlen charakterisieren zu können. Zwischen den Einheitsvektoren $\mathfrak{e}_i$, $\bar{\mathfrak{e}}_i$ zweier Koordinatensysteme in P bestehen die zu (2) „kontragredienten" linearen Transformationsformeln

$$\bar{\mathfrak{e}}_i = \sum_k a_i^k \mathfrak{e}_k .$$

In der speziellen Relativitätstheorie sind die a_k^i Konstante (unabhängig vom Ort), weil die Übergangsfunktionen f_i in (1) dort stets linear sind; nicht so in der allgemeinen Relativitätstheorie.

Um die Abhängigkeit der Maßzahl von der Maßeinheit klarzulegen, halten wir uns an das geometrische Beispiel der *Strecke*. Riemann[1]) nahm an, daß sich unendlich kleine Strecken sowohl an derselben wie auch an irgend zwei verschiedenen Stellen messend miteinander vergleichen lassen, und die auf dieser Annahme beruhende Riemannsche Geometrie liegt, in ihrer Anwendung auf das vierdimensionale Kontinuum der Welt, der Einsteinschen Gravitationstheorie zugrunde. Legt man eine bestimmte Strecke (und natürlich allerorten die gleiche) als Maßeinheit fest, so kommt jeder Strecke eine sie völlig charakterisierende Maßzahl l zu. Bei abgeänderter Wahl der Maßeinheit aber erhält man eine andere Maßzahl $\bar{l}$, die aus l durch die lineare Transformation

$$\bar{l} = a\, l$$

hervorgeht; in ihr ist a, das Verhältnis der Maßeinheiten, eine universelle Konstante (unabhängig von Ort und Strecke). Wie man sieht, entspricht dieser Standpunkt gegenüber der Frage der Maßeinheit genau demjenigen, welchen die spezielle Relativitätstheorie hinsichtlich des Achsenkreuzes einnimmt. Die allgemeine Relativitätstheorie wird statt dessen nur postulieren, daß a von der Strecke unabhängig ist, nicht aber vom Orte; sie muß die ohnehin in einer reinen „Nahegeometrie" unzulässige Annahme der Möglichkeit des „Fernvergleichs" fallen lassen: nur Strecken, die sich an der gleichen Stelle befinden, lassen sich aneinander messen. An jeder einzelnen Weltstelle muß die Streckeneichung vorgenommen werden, diese Auf-

1) Über die Hypothesen, welche der Geometrie zugrunde liegen, Mathematische Werke (2. Aufl., Leipzig 1892), Nr. XIII, p. 272.

gabe kann nicht einem zentralen Eichamt übertragen werden. An Stelle des Riemannschen Fernvergleichs aber hat ein Prinzip zu treten, das die kongruente Verpflanzung der Strecken von einem Punkte P nach den zu P *unendlich benachbarten Punkten* gestattet. Damit erst hat sich, wie ich glaube, der historische Prozeß der Loslösung von der Euklidischen Starre, die Überwindung der Ferngeometrie vollendet. Eine reine Infinitesimalgeometrie kommt zustande, welche in dem gleichen Sinne die Grundlage einer reinen Nahewirkungsphysik ist, wie die Riemannsche Geometrie Grundlage ist für die in den Rahmen von Einsteins allgemeiner Relativitätstheorie sich einfügende Physik. Ich stelle hier kurz die Hauptbegriffe und -tatsachen der Infinitesimalgeometrie zusammen; eine ausführlichere Darstellung wird die in Vorbereitung befindliche 3. Auflage meines Buches „Raum, Zeit, Materie" (Springer) enthalten.[1])

Geometrie. Eine vierdimensionale Mannigfaltigkeit ist *affin zusammenhängend*, wenn von jedem Vektor in einem Punkte P feststeht, in welchen Vektor in P' er durch Parallelverschiebung übergeht; P' bedeutet dabei einen beliebigen zu P unendlich benachbarten Punkt. Es ist zu fordern, daß zum Punkte P ein Koordinatensystem existiert (ich nenne es geodätisch in P) derart, daß in ihm die Komponenten eines jeden Vektors in P bei infinitesimaler Parallelverschiebung ungeändert bleiben. Benutzt man ein beliebiges Koordinatensystem x_i und ist darin $P = (x_i^0)$, $P' = (x_i^0 + dx_i)$, hat ferner ein willkürlicher Vektor in P die Komponenten ξ^i, der aus ihm durch Parallelverschiebung nach P' hervorgehende Vektor die Komponenten $\xi^i + d\xi^i$, so gilt eine Gleichung[2])

$$d\xi^i = -d\gamma^i_{\ r}\,\xi^r. \tag{3}$$

Die vom Vektor ξ nicht abhängigen infinitesimalen Größen $d\gamma^i_{\ r}$ sind lineare Differentialformen

$$d\gamma^i_{\ r} = \Gamma^i_{r,s}\,dx_s,$$

deren Zahlkoeffizienten Γ, die „Komponenten des affinen Zusammenhangs", der Symmetriebedingung $\Gamma^i_{s,r} = \Gamma^i_{r,s}$ genügen.

1) Man vgl. auch die Arbeiten des Verf. in den Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1918, p. 465ff., und der Mathem. Zeitschr. 2, p. 384ff. 1918.

2) Nach doppelt auftretenden Indizes ist stets zu summieren.

(3) bringt zum Ausdruck, daß die Parallelverschiebung von P nach P' die Gesamtheit der Vektoren in P affin (oder linear) auf die Gesamtheit der Vektoren in P' abbildet. Ist das Koordinatensystem geodätisch in P, so verschwinden dort alle Γ. Es gibt zwischen den verschiedenen Punkten der Mannigfaltigkeit keine Unterschiede hinsichtlich der Natur ihres affinen Zusammenhangs mit der Umgebung.

Eine *metrische* Mannigfaltigkeit trägt in jedem Punkte P eine *Maßbestimmung*; d. h. jeder Vektor $\mathfrak{x}$ in P bestimmt eine *Strecke*, und es gibt eine von dem willkürlichen Vektor $\mathfrak{x}$ abhängige quadratische Form $\mathfrak{x}^2$ (vom Trägheitsindex 3) derart, daß zwei Vektoren $\mathfrak{x}$ und $\mathfrak{y}$ in P dann und nur dann dieselbe Strecke bestimmen, wenn $\mathfrak{x}^2 = \mathfrak{y}^2$ ist. Dadurch ist die Form nur bis auf einen willkürlichen positiven Proportionalitätsfaktor festgelegt. Wählen wir diesen in bestimmter Weise, so ist die Mannigfaltigkeit in P *geeicht*, $\mathfrak{x}^2 = l$ nennen wir dann die Maßzahl der durch $\mathfrak{x}$ bestimmten Strecke. Ändert man die Eichung ab, so bekommt dieselbe Strecke eine andere Maßzahl $\bar{l}$, die aus l durch eine lineare Transformation $\bar{l} = al$ hervorgeht (a eine positive Konstante). Relativ zu einem Koordinatensystem drücke sich $\mathfrak{x}^2$ für den willkürlichen Vektor $\mathfrak{x}$ mit den Komponenten ξ^i durch die Formel aus:

$$\mathfrak{x}^2 = \sum_{ik} g_{ik}\xi^i\xi^k \qquad (g_{ki} = g_{ik}).$$

Eine metrische Mannigfaltigkeit trägt aber nicht nur in jedem Punkte eine Maßbestimmung, sondern sie ist außerdem *metrisch zusammenhängend*. Dieser Begriff ist völlig dem des affinen Zusammenhangs analog; wie dieser die Vektoren betrifft, so jener die Strecken. Jede Strecke in P geht also durch kongruente Verpflanzung nach dem beliebigen unendlich benachbarten Punkte P' in eine bestimmte Strecke in P' über. Wieder ist zu fordern, daß die Eichung sich so einrichten läßt (sie heißt dann: geodätisch in P), daß bei kongruenter Verpflanzung einer jeden Strecke in P ihre Maßzahl ungeändert bleibt. Ist die Mannigfaltigkeit irgendwie geeicht und l die Maßzahl einer Strecke in P, $l + dl$ die Maßzahl der aus ihr durch kongruente Verpflanzung nach P' entstehenden Strecke, so wird infolgedessen

$$dl = -l\,d\varphi \tag{4}$$

sein, wo $d\varphi$ von der Strecke nicht abhängt; diese Gleichung bringt zum Ausdruck, daß jene Verpflanzung eine ähnliche Abbildung der Strecken in P auf die Strecken in P' bewirkt. Zweitens lehrt die an die Spitze gestellte Forderung, daß $d\varphi$ linear von der Verrückung $\overrightarrow{PP'}$ (mit den Komponenten dx_i) abhängt:

$$d\varphi = \sum_i \varphi_i dx_i .$$

Es gibt zwischen den verschiedenen Punkten der Mannigfaltigkeit keine Unterschiede hinsichtlich der Natur der in jedem von ihnen herrschenden Maßbestimmung und seines metrischen Zusammenhangs mit der Umgebung. *Die lineare und die quadratische Fundamentalform*

$$d\varphi = \varphi_i dx_i \quad \text{und} \quad ds^2 = g_{ik} dx_i dx_k$$

beschreiben die Metrik der Mannigfaltigkeit relativ zu einem Bezugssystem (= Koordinatensystem + Eichung); *sie bleiben bei Koordinatentransformation invariant, bei Abänderung der Eichung nimmt die zweite einen Faktor a an, der eine positive stetige Ortsfunktion ist* (das „Eichverhältnis"), *die erste vermindert sich um das totale Differential $d \lg a$.*

Eine metrische Mannigfaltigkeit ist ohne weiteres auch affin zusammenhängend — auf Grund der Forderung, daß bei Parallelverschiebung eines Vektors die durch den Vektor bestimmte Strecke sich kongruent bleibe: das ist die *Grundtatsache der Infinitesimalgeometrie.* Erklären wir den Prozeß des Herabziehens eines Index i an einem System von Zahlen a^i (einerlei, ob außer i noch weitere Indizes auftreten oder nicht) ein für allemal durch die Gleichungen

$$a_i = g_{ij} a^j$$

(und den umgekehrten Prozeß durch die dazu inversen), so kann der affine Zusammenhang einer metrischen Mannigfaltigkeit aus den Formeln entnommen werden:

$$\Gamma_{i,kr} + \Gamma_{k,ir} = \frac{\partial g_{ik}}{\partial x_r} + g_{ik}\varphi_r \qquad (\Gamma_{i,rs} = g_{ij}\Gamma^j_{rs}),$$

$$\Gamma_{r,ik} = \tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial g_{ir}}{\partial x_k} + \frac{\partial g_{kr}}{\partial x_i} - \frac{\partial g_{ik}}{\partial x_r}\right) + \tfrac{1}{2}(g_{ir}\varphi_k + g_{kr}\varphi_i - g_{ik}\varphi_r).$$

Noch an einen geometrischen Begriff sei erinnert: Zwei Vektoren $\mathfrak{x}$ und $\mathfrak{y}$ in P heißen zueinander *orthogonal*, wenn

für sie die zur quadratischen Form $\mathfrak{x}^2$ gehörige symmetrische Bilinearform $(\mathfrak{x} \cdot \mathfrak{y})$ verschwindet; dieses Wechselverhältnis ist von dem Eichfaktor unabhängig.

Tensorkalkül. Ein (zweifach kovarianter, einfach kontravarianter) *Tensor* (3. Stufe) im Punkte P ist eine vom Koordinatensystem, auf das man die Umgebung von P bezieht, abhängige Linearform dreier Reihen von Variablen ξ, η, ζ:

$$\sum_{i,k,l=0}^{3} a^i_{ik}\, \xi^i \eta^k \zeta_l ,$$

vorausgesetzt, daß jene Abhängigkeit von folgender Art ist: die Ausdrücke der Linearform in zwei Koordinatensystemen gehen ineinander über, wenn man die ersten beiden Variablenreihen kogredient, die letzte kontragredient zu den Differentialen [Formel (2)] transformiert. Der Begriff des Tensors ist frei von jeder Beziehung auf die Metrik oder den affinen Zusammenhang der Mannigfaltigkeit. Die Skalare ordnen sich dem System der Tensoren als Tensoren 0. Stufe ein. Tensoren 1. Stufe heißen Vektoren; unter Vektor ohne näheren Zusatz wird wie bisher ein kontravarianter Vektor verstanden. Die schiefsymmetrischen kovarianten Tensoren spielen eine besondere Rolle und sollen zur Abkürzung lineare Tensoren genannt werden. Die Grundoperationen der *Tensoralgebra*, durch welche nur Tensoren in einem und demselben Punkte P miteinander verknüpft werden, sind: Addition, Multiplikation und Verjüngung; sie setzen die Mannigfaltigkeit weder als metrisch noch als affin zusammenhängend voraus. Das gleiche gilt noch für die Analysis der *linearen* Tensoren, welche lehrt, wie durch Differentiation allgemein aus einem linearen Tensor νter Stufe ein solcher der $(\nu+1)$ten Stufe erzeugt wird:

$$\frac{\partial u}{\partial x_i} = u_i \quad \left| \frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \frac{\partial u_k}{\partial x_i} = u_{ik} \right| \quad \cdots$$

In den Differentiationsprozeß der allgemeinen *Tensoranalysis* (die sich nicht auf die linearen Tensoren beschränkt) gehen aber die Komponenten des affinen Zusammenhangs ein; vollständig entfaltet sich die Tensoranalysis also erst im affin zusammenhängenden Raum (dagegen wird keine Metrik vorausgesetzt). Wir erwähnen als Beispiel

$$\frac{\partial u^i}{\partial x_k} - \Gamma^i_{kr} u^r ;$$

aus dem Vektorfeld u^i entsteht so ein gemischtes Tensorfeld 2. Stufe.

Ist $\int \mathfrak{W}\, dx$ eine Integralinvariante — ich schreibe kurz dx für das Integrationselement $dx_0\, dx_1\, dx_2\, dx_3$ —, so ist $\mathfrak{W}$ eine vom Koordinatensystem abhängige Funktion, welche sich bei Übergang von einem zum andern Koordinatensystem mit dem absoluten Betrag der Funktionaldeterminante $|\alpha_i^k|$ multipliziert. Eine solche Größe bezeichne ich als skalare Dichte. Analog ist der Begriff der *Tensordichte* (im Punkte P): das ist eine vom Koordinatensystem abhängige Linearform mehrerer Variablenreihen, wenn diese Linearform, wie sie im Koordinatensystem x_i lautet, sich in ihren Ausdruck im Koordinatensystem $\bar{x}_i$ verwandelt durch Multiplikation mit dem absoluten Betrag der Funktionaldeterminante und Transformation der Variablen nach dem gleichen Schema wie oben. Der Begriff ist frei von jeder Beziehung auf Metrik oder affinen Zusammenhang. Die schiefsymmetrischen kontravarianten Tensordichten spielen eine besondere Rolle und sollen lineare Tensordichten heißen. *Tensoren = Intensitätsgrößen, Tensordichten = Quantitätsgrößen*; während der Gegensatz dieser beiden Größenarten in der Riemannschen Geometrie verwischt ist, sind wir hier imstande, durch eine scharfes mathematisches Merkmal intensive und quantitative Größen voneinander zu unterscheiden. Die Grundoperationen der *Algebra der Tensordichten* sind: Addition, Multiplikation eines Tensors mit einer Tensordichte, Verjüngung; sie setzen weder Metrik noch affinen Zusammenhang voraus. Das gleiche gilt noch für die Analysis der *linearen* Tensordichten, welche durch Prozesse von divergenzartigem Charakter aus einer linearen Tensordichte νter Stufe eine solche der $(\nu-1)$ten Stufe erzeugen lehrt:

$$\frac{\partial \mathfrak{v}^i}{\partial x_i} = \mathfrak{v} \quad \Big| \quad \frac{\partial \mathfrak{v}^{ik}}{\partial x_k} = \mathfrak{v}^i \quad \Big| \quad \ldots$$

In den Divergenz- und Differentiationsprozeß der allgemeinen *Analysis der Tensordichten* gehen aber die Komponenten des affinen Zusammenhangs ein. Beispiel:

$$\frac{\partial \mathfrak{w}_i^k}{\partial x_k} - \Gamma_{i\alpha}^{\beta}\, \mathfrak{w}_\beta^\alpha;$$

so entsteht aus einer gemischten Tensordichte 2. Stufe $\mathfrak{w}_i^k$ eine Vektordichte.

Es liegt im Begriff des Tensors und der Tensordichte, daß die darstellende Linearform nur vom Koordinatensystem, nicht auch von der Eichung abhängt. Im erweiterten und übertragenen Sinne wollen wir aber diesen Namen auch dann anwenden, wenn die Linearform vom Koordinatensystem in der oben geschilderten Weise, außerdem aber auch noch von der Eichung abhängt, und zwar so, daß sie beim Umeichen sich mit einer Potenz α^e des Eichverhältnisses multipliziert (Tensor bzw. Tensordichte vom Gewichte e). Doch sehen wir diese Erweiterung nur als einen Hilfsbegriff an, den wir um seiner rechnerischen Bequemlichkeit willen einführen. In dem erweiterten Reich (von welchem natürlich nur in einer metrischen Mannigfaltigkeit die Rede sein kann) existieren nämlich noch folgende beiden Operationen: 1. Durch Herabziehen eines Index verwandeln sich die Komponenten eines Tensors vom Gewichte e in die eines Tensors vom Gewichte $e+1$; der Charakter jenes Index geht dabei von kontravariant zu kovariant über. Das Umgekehrte gilt beim Heraufziehen eines Index. 2. Durch Multiplikation eines Tensors vom Gewichte e mit $\sqrt{g}$ ($-g$ ist die Determinante der g_{ik}, $\sqrt{g}$ die positive Quadratwurzel aus dieser positiven Zahl g) entsteht eine Tensordichte vom Gewichte $e+2$. Die letzte Operation soll ein für allemal dadurch angedeutet werden, daß man den zur Bezeichnung eines Tensors benutzten lateinischen Buchstaben in den entsprechenden deutschen verwandelt.

Krümmung. Pflanzt eine Strecke sich längs einer geschlossenen Kurve kongruent fort, so wird sie bei ihrer Rückkehr zum Ausgangspunkt im allgemeinen nicht mit der Ausgangsstrecke übereinstimmen. Um ein Maß für diese „Nichtintegrabilität" der Streckenübertragung zu finden, nimmt man (genau wie es durch den Stokesschen Satz für das Linienintegral geschieht) eine differentielle Zerlegung vor: man spannt in die geschlossene Kurve eine Fläche ein, die man sich durch eine Parameterdarstellung gegeben denkt, und zerlegt sie durch die Koordinatenlinien in unendlich kleine Parallelogramme. Man hat dann die Änderung ∇l zu bestimmen, welche die Maßzahl einer Strecke erfährt, wenn die Strecke, sich selbst kongruent bleibend, ein solches Flächenelement umfährt, das von den beiden Elementen dx_i und δx_i der Koordinatenlinien aufgespannt wird und somit selber die Komponenten

$$\Delta x_{ik} = dx_i\,\delta x_k - dx_k\,\delta x_i$$

besitzt. Man findet

$$\nabla l = -l\nabla\varphi,$$

und dabei hängt der Faktor $\nabla\varphi$ linear von dem Flächenelement ab; es ist nämlich

$$\nabla\varphi = f_{ik}\,dx_i\,\delta x_k = \tfrac{1}{2} f_{ik}\,\Delta x_{ik}, \qquad f_{ik} = \frac{\partial\varphi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial\varphi_k}{\partial x_i}.$$

Den durch die Metrik eindeutig bestimmten linearen Tensor 2. Stufe f_{ik} werden wir dementsprechend als *„Streckenkrümmung"* der metrischen Mannigfaltigkeit bezeichnen dürfen. Sein Verschwinden ist die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, daß die Längenübertragung integrabel ist und in der Mannigfaltigkeit daher die Riemannsche Geometrie gilt.

In genau der gleichen Beziehung steht die *Vektorkrümmung* zur Parallelverschiebung der Vektoren wie die eben konstruierte Streckenkrümmung zur kongruenten Streckenverpflanzung. Die Definition der Vektorkrümmung, die wir auch schlechthin als Krümmung bezeichnen, setzt nur affinen Zusammenhang der Mannigfaltigkeit voraus. Ein beliebiger Vektor ξ wird beim Umfahren unseres unendlich kleinen Flächenelementes eine Änderung $\nabla\xi$ erleiden, die aus ξ durch eine lineare Abbildung oder „Matrix" ∇F hervorgeht:

$$\nabla\xi = \nabla F(\xi), \quad \text{in Komponenten: } \nabla\xi^\alpha = \nabla F^\alpha_\beta \cdot \xi^\beta.$$

Auch hier hängt ∇F linear vom Flächenelement ab:

$$\nabla F = \mathsf{F}_{ik}\,dx_i\,\delta x_k = \tfrac{1}{2}\mathsf{F}_{ik}\,\Delta x_{ik} \qquad (\mathsf{F}_{ki} = -\mathsf{F}_{ik}).$$

Die Krümmung wird deshalb am besten als ein „linearer Matrixtensor 2. Stufe" bezeichnet. Gehen wir aber auf die Koeffizienten $F^\alpha_{\beta ik}$ dieser Matrizen F_{ik} ein, so erscheint die Krümmung als ein Tensor 4. Stufe; es ist

$$(5) \qquad F^\alpha_{\beta ik} = \left(\frac{\partial\Gamma^\alpha_{\beta k}}{\partial x_i} - \frac{\partial\Gamma^\alpha_{\beta i}}{\partial x_k}\right) + \left(\Gamma^\alpha_{\tau i}\Gamma^\tau_{\beta k} - \Gamma^\alpha_{\tau k}\Gamma^\tau_{\beta i}\right).$$

Die Vektorkrümmung muß die Streckenkrümmung als einen Bestandteil enthalten, da ja die Parallelverschiebung eines Vektors die kongruente Verpflanzung der durch ihn bestimmten Strecke automatisch mitbesorgt. In der Tat, zerlegen wir $\nabla\xi$ in eine zu ξ orthogonale Komponente ${}^*\nabla\xi$ und eine zu ξ parallele, so kommt

$$\nabla\xi = {}^*\nabla\xi - \tfrac{1}{2}\xi\nabla\varphi.$$

Hand in Hand damit geht eine entsprechende Zerspaltung der Krümmung

$$F^{\alpha}_{\beta ik} = {}^{*}F^{\alpha}_{\beta ik} - \tfrac{1}{2}\delta^{\alpha}_{\beta} f_{ik}, \tag{6}$$

deren erster Bestandteil konsequenterweise „Richtungskrümmung" heißen muß. Die Zahlen ${}^{*}F_{\alpha\beta ik}$ sind nicht nur in bezug auf die Indizes i und k, sondern auch in bezug auf α und β schiefsymmetrisch.

Für spätere Rechnungen gebrauchen wir noch den durch Verjüngung entstehenden Tensor $F^{\alpha}_{i\alpha k} = F_{ik}$ und den daraus durch abermalige Verjüngung entstehenden Skalar vom Gewichte -1: $F^{i}_{i} = F$. Die aus ihnen durch Nullsetzen der φ_i hervorgehenden Riemannschen Krümmungsgrößen mögen mit $-R_{ik}$, bzw. $-R$ bezeichnet werden. Es ist dann

$$-F = R + \frac{3}{\sqrt{g}} \frac{\partial(\sqrt{g}\,\varphi^{i})}{\partial x_i} + \tfrac{3}{4}(\varphi_i \varphi^{i}). \tag{7}$$

Aus dem linearen Tensor f_{ik} entspringt (in der *vierdimensionalen* Welt) die lineare Tensordichte $\mathfrak{f}^{ik}$ (vom Gewichte 0) und aus beiden die skalare Dichte

$$\mathfrak{l} = \tfrac{1}{4} f_{ik} \mathfrak{f}^{ik}.$$

$\int \mathfrak{l}\, dx$ ist die einfachste Integralinvariante, welche sich aus der Metrik bilden läßt, und nur in einer vierdimensionalen Mannigfaltigkeit existiert eine Integralinvariante von so einfachem Bau. Das in der Riemannschen Geometrie als Volumen auftretende Integral $\int \sqrt{g}\, dx$ ist hier natürlich ohne jede Bedeutung.

Der statische Fall. Das metrische Feld in der vierdimensionalen Welt ist ein statisches, wenn sich Koordinatensystem und Eichung so wählen lassen, daß die lineare Fundamentalform $= \varphi\, dx_0$ wird, die quadratische $= c^2\, dx_0^2 - d\sigma^2$. Dabei sind φ und $c\,(>0)$ Funktionen von $x_1\, x_2\, x_3$ allein und $d\sigma^2$ ist eine positiv-definite quadratische Form in den Variablen $x_1\, x_2\, x_3$. x_0 ist die *Zeit*, $x_1\, x_2\, x_3$ sind die *Raumkoordinaten*. Diese besondere Gestalt der Fundamentalformen wird durch Koordinatentransformation und Umeichen nur dann nicht zerstört, wenn die Zeitkoordinate x_0 für sich eine lineare Transformation erleidet, die Raumkoordinaten gleichfalls nur untersich transformiert werden und das Eichverhältnis eine Konstante ist. Im statischen Fall bekommen wir also einen dreidimensionalen *Riemannschen Raum* mit der metrischen Funda-

mentalform $d\sigma^2$ und dazu zwei Skalarfelder c und φ in diesem Raum. Als willkürliche Maßeinheiten sind zu wählen die Längen- und die Zeiteinheit (cm, sec). $d\sigma^2$ ist von der Dimension cm^2, die Lichtgeschwindigkeit c von der Dimension $cm \cdot sec^{-1}$, und φ hat die Dimension sec^{-1}. Es ist namentlich zu beachten, daß der dreidimensionale Raum sich nicht als ein beliebiger metrischer herausstellt (in welchem die Streckenübertragung nicht integrabel ausfiele), sondern als ein Riemannscher Raum.

Kap. II. Feldgesetze und Erhaltungssätze.

Übergang zur Physik. Die spezielle Relativitätstheorie lehrte, daß der in der vierdimensionalen Welt herrschenden Weltgeometrie nicht eine „Galileische", sondern eine „Euklidische" Metrik zugrunde liegt. Es entsprang aber daraus eine Disharmonie, daß die *Nahewirkungsgesetze* der modernen Physik die Euklidische *Erngeometrie* zum Fundament hatten. Hierin kann man einen spekulativen Grund dafür erblicken, die Euklidische Weltgeometrie durch die Riemannsche und schließlich durch die eben besprochene reine Nahegeometrie zu ersetzen. Einstein blieb bei der Riemannschen Geometrie stehen; für seine „allgemeine Relativitätstheorie" sind aber neben dem Übergang von der Euklidischen Fern- zur Riemannschen Nahegeometrie zwei weitere Gedanken charakteristisch: 1. die Metrik ist nicht a priori gegeben, sondern von der Verteilung der Materie abhängig; in diesem Zusammenhange ist die *Relativität der Bewegung* dasjenige Argument, aus welchem die Theorie ihre Überzeugungskraft schöpft. 2. Die aus der Erfahrung bekannten und bis dahin unverstandenen Eigenschaften der Gravitation (Gleichheit von schwerer und träger Masse) werden begreiflich, wenn man die Gravitationserscheinungen auf die Abweichung der Metrik von der Euklidischen zurückführt, nicht aber auf gewisse, „in" der metrischen Welt wirksame Kräfte. — Die so zustande kommende Gravitationstheorie steht, obwohl ihre Struktur auf den ersten Blick ganz und gar von der Newtonschen abweicht, wie sich bei Verfolgung ihrer Konsequenzen unter bestimmten vereinfachenden Annahmen herausstellte, im Einklang mit allen astronomischen Erfahrungen.

Die neue hier vorgenommene Erweiterung betrifft zunächst

gleichfalls nur die weltgeometrische Grundlage der Physik und stellt als solche den konsequenten Ausbau des Relativitätsgedankens dar. Aber mit eben derselben Macht wie die Relativität der Bewegung zur Einsteinschen Theorie, zwingt uns die Überzeugung von der *Relativität der Größe* zu diesem darüber hinaus gehenden Schritt. Und bekamen wir damals die Gravitation, so bekommen wir jetzt den *Elektromagnetismus* geschenkt. Denn wie sich die Potentiale des Gravitationsfeldes nach Einstein zu einer quadratischen Differentialform zusammenfügen, so, wissen wir, bilden die Potentiale des elektromagnetischen Feldes die Koeffizienten einer invarianten linearen Differentialform. Es liegt deshalb nahe, die in der reinen Nahegeometrie neben der quadratischen auftretende lineare Fundamentalform mit jener Potentialform des elektromagnetischen Feldes zu identifizieren. Dann würden nicht nur die Gravitationskräfte, sondern auch die elektromagnetischen aus der Weltmetrik entspringen; und da uns andere wahrhaft ursprüngliche Kraftwirkungen außer diesen beiden überhaupt nicht bekannt sind, würde durch die so hervorgehende Theorie der Traum des Descartes von einer rein geometrischen Physik in merkwürdiger, von ihm selbst freilich gar nicht vorauszusehender Weise in Erfüllung gehen, indem sich zeigte: die Physik ragt mit ihrem Begriffsgehalt überhaupt nicht über die Geometrie hinaus, *in der Materie und den Naturkräften äußert sich lediglich das metrische Feld.* Gravitation und Elektrizität wären damit aus einer einheitlichen Quelle erklärt. Für diesen Gedanken spricht der gesamte Erfahrungsschatz, der in der Maxwellschen Theorie niedergelegt ist. Denn hier (in der Infinitesimalgeometrie) wie dort (in der Maxwellschen Theorie) ist die lineare Form $\varphi_i\, dx_i$ nur bestimmt bis auf ein additiv hinzutretendes totales Differential, erst das aus ihr sich ableitende „Feld" (= Streckenkrümmung)

$$f_{ik} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i},$$

welches den Gleichungen genügt:

$$\frac{\partial f_{kl}}{\partial x_i} + \frac{\partial f_{li}}{\partial x_k} + \frac{\partial f_{ik}}{\partial x_l} = 0,$$

ist frei von jeder Willkür; und die elektromagnetische Wirkungsgröße, welche die Maxwellsche Theorie beherrscht,

$$\int l\,dx = \tfrac{1}{4}\int f_{ik} f^{ik}\,dx,$$

ergibt sich auch hier als eine Invariante, und zwar als die einfachste Integralinvariante, die überhaupt existiert. Nicht nur für die Maxwellsche Theorie eröffnet sich so ein tieferes Verständnis, sogar der bis jetzt immer als „zufällig" hingenommene Umstand, daß die Welt vierdimensional ist, wird begreiflich. Die angeführten Gründe scheinen mir denen, die Einstein auf seine allgemeine Relativitätstheorie hinführten, an Stärke etwa gleichwertig zu sein, mag auch bei uns der spekulative Charakter noch krasser hervortreten.

Stutzig machen könnte zunächst dies[1]): daß nach der reinen Nahegeometrie die Streckenübertragung nicht integrabel sein soll, wenn ein elektromagnetisches Feld vorhanden ist. Steht das nicht zu dem Verhalten der starren Körper und Uhren in eklatantem Widerspruch? Das Funktionieren dieser Meßinstrumente ist aber ein physikalischer Vorgang, dessen Verlauf durch die Naturgesetze bestimmt ist, und hat als solcher nichts zu tun mit dem ideellen Prozeß der „kongruenten Verpflanzung von Weltstrecken", dessen wir uns zum mathematischen Aufbau der Weltgeometrie bedienen. Schon in der speziellen Relativitätstheorie ist der Zusammenhang zwischen dem metrischen Felde und dem Verhalten der Maßstäbe und Uhren ganz undurchsichtig, sobald man sich nicht auf quasistationäre Bewegung beschränkt. Spielen somit diese Instrumente auch eine praktisch unentbehrliche Rolle als Indikatoren des metrischen Feldes (theoretisch wären zu diesem Zweck einfachere Vorgänge, z. B. die Lichtausbreitung, vorzuziehen), so ist es doch offenbar verkehrt, durch die ihnen direkt entnommenen Angaben das metrische Feld zu *definieren*. Wir werden auf die Frage nach Aufstellung der Naturgesetze zurückkommen müssen.

Die Durchführung der Theorie muß zeigen, ob sie sich bewährt. — Die Maxwell-Lorentzsche Theorie war gekennzeichnet durch den Dualismus von Materie und elektromagnetischem Feld; dieser wurde (auf dem Boden der speziellen Relativitätstheorie) aufgehoben durch die Miesche Theorie.[2])

1) Als Einwand gegen die hier vertretene Theorie formuliert von Einstein; vgl. den Anhang zu der oben zitierten Akademienote des Verf.

2) Ann. d. Phys. **37**, 39, 40. 1912/13.

An seine Stelle aber trat bei Berücksichtigung der Gravitation der Gegensatz von elektromagnetischem Feld („Materie im weiteren Sinne", wie Einstein sagt) und Gravitationsfeld; er zeigt sich am deutlichsten in der Zweiteilung der Hamiltonschen Funktion, welche der Einsteinschen Theorie zugrunde liegt.[1]) Auch dieser Zwiespalt wird durch unsere Theorie überwunden. Der Integrand der Wirkungsgröße $\int \mathfrak{W}\, dx$ muß eine aus der Metrik entspringende skalare Dichte $\mathfrak{W}$ sein, und die Naturgesetze sind zusammengefaßt in dem Hamiltonschen Prinzip: Für jede infinitesimale Änderung δ der Weltmetrik, die außerhalb eines endlichen Bereichs verschwindet, ist die Änderung

$$\delta \int \mathfrak{W}\, dx = \int \delta\, \mathfrak{W}\, dx$$

der gesamten Wirkungsgröße $= 0$ (die Integrale erstrecken sich über die ganze Welt oder, was auf dasselbe hinauskommt, über einen endlichen Bereich, außerhalb dessen die Variation δ verschwindet). Die Wirkungsgröße ist in unserer Theorie notwendig eine reine Zahl; anders kann es ja auch nicht sein, wenn ein Wirkungsquantum existieren soll. Von $\mathfrak{W}$ werden wir annehmen, daß es ein Ausdruck 2. Ordnung ist, d. h. aufgebaut ist einerseits aus den g_{ik} und deren Ableitungen 1. und 2. Ordnung, andererseits aus den φ_i und deren Ableitungen 1. Ordnung. Das einfachste Beispiel ist die Maxwellsche Wirkungsdichte 1. Wir wollen aber in diesem Kapitel keinen speziellen Ansatz für $\mathfrak{W}$ zugrunde legen, sondern untersuchen, was sich allein aus dem Umstande erschließen läßt, daß $\int \mathfrak{W}\, dx$ ein koordinaten- und eichinvariantes Integral ist. Wir bedienen uns dabei einer von F. Klein angegebenen Methode.[2])

Folgerungen aus der Invarianz der Wirkungsgröße. a) *Eichinvarianz.* Erteilen wir den die Metrik relativ zu einem Bezugssystem beschreibenden Größen φ_i, g_{ik} beliebige unendlich kleine Zuwächse $\delta\varphi_i$, δg_{ik} und bedeutet $\mathfrak{X}$ ein endliches Weltgebiet, so ist es der Effekt der partiellen Integration, daß das Integral der zugehörigen Änderung $\delta\mathfrak{W}$ von $\mathfrak{W}$ über das Gebiet $\mathfrak{X}$ in zwei Teile zerlegt wird: ein Divergenzintegral und ein

1) Vgl. Einstein, Hamiltonsches Prinzip und allgemeine Relativitätstheorie, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1916. p. 1111.

2) Nachr. d. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, Sitzung vom 19. Juli 1918.

Integral, dessen Integrand nur noch eine lineare Kombination von $\delta\varphi_i$ und δg_{ik} ist:

$$(8)\qquad \int_{\mathfrak{x}} \delta\mathfrak{W}\,dx = \int_{\mathfrak{x}} \frac{\partial(\delta \mathfrak{v}^k)}{\partial x_k}\,dx + \int_{\mathfrak{x}} (\mathfrak{w}^i\,\delta\varphi_i + \tfrac{1}{2}\mathfrak{W}^{ik}\,\delta g_{ik})\,dx. \qquad \{\mathfrak{W}^{ki} = \mathfrak{W}^{ik}\}$$

Dabei sind $\mathfrak{w}^i$, $\delta\mathfrak{v}^i$ die Komponenten je einer kontravarianten Vektordichte, $\mathfrak{W}^i_k$ aber die einer gemischten Tensordichte 2. Stufe (im eigentlichen Sinne). Die Komponenten $\delta\mathfrak{v}^i$ sind lineare Kombinationen von

$$\delta\varphi_i,\quad \delta g_{ik}\quad \text{und}\quad \delta g_{ik,r}\qquad \left\{g_{ik,r} = \frac{\partial g_{ik}}{\partial x_r}\right\}.$$

Wir drücken jetzt zunächst aus, daß $\int_{\mathfrak{x}} \mathfrak{W}\,dx$ sich nicht ändert, wenn die Eichung der Welt infinitesimal abgeändert wird. Ist $a = 1 + \pi$ das Eichverhältnis zwischen ursprünglicher und abgeänderter Eichung, so ist π ein den Vorgang charakterisierendes infinitesimales Skalarfeld, das willkürlich vorgegeben werden kann. Bei diesem Prozeß erfahren die Fundamentalgrößen die Zuwächse

$$(9)\qquad \delta g_{ik} = \pi \cdot g_{ik},\quad \delta\varphi_i = -\frac{\partial\pi}{\partial x_i}.$$

Substituieren wir diese Werte in $\delta\mathfrak{v}^k$, so mögen die Ausdrücke

$$(10)\qquad \mathfrak{x}^k(\pi) = \pi\cdot\mathfrak{x}^k + \frac{\partial\pi}{\partial x_a}\cdot\mathfrak{h}^{ka}$$

hervorgehen. Die Variation (8) des Wirkungsintegrals muß für (9) verschwinden: so formulieren wir die Tatsache der Eichinvarianz.

$$\int_{\mathfrak{x}} \frac{\partial\,\mathfrak{x}^k(\pi)}{\partial x_k}\,dx + \int_{\mathfrak{x}} \left(-\mathfrak{w}^i\frac{\partial\pi}{\partial x_i} + \tfrac{1}{2}\mathfrak{W}^i_i\,\pi\right)dx = 0.$$

Formt man den ersten Term des zweiten Integrals noch durch partielle Integration um, so kann man statt dessen schreiben:

$$(11)\qquad \int_{\mathfrak{x}} \frac{\partial\,(\mathfrak{x}^k(\pi) - \pi\,\mathfrak{w}^k)}{\partial x_k}\,dx + \int_{\mathfrak{x}} \pi\left(\frac{\partial\,\mathfrak{w}^i}{\partial x_i} + \tfrac{1}{2}\mathfrak{W}^i_i\right)dx = 0.$$

Daraus ergibt sich zunächst die Identität

$$(12)\qquad \frac{\partial\,\mathfrak{w}^i}{\partial x_i} + \tfrac{1}{2}\mathfrak{W}^i_i = 0$$

in der aus der Variationsrechnung bekannten Weise: wäre diese Ortsfunktion an einer Stelle (x_i) von 0 verschieden, etwa

positiv, so könnte man eine so kleine Umgebung $\mathfrak{X}$ dieser Stelle abgrenzen, daß die Funktion in ganz $\mathfrak{X}$ positiv bliebe; wählt man in (11) für $\mathfrak{X}$ dieses Gebiet, für π aber eine außerhalb $\mathfrak{X}$ verschwindende Funktion, welche innerhalb $\mathfrak{X}$ durchweg $\geqq 0$ ist, so verschwindet das erste Integral, das zweite aber fällt positiv aus — im Widerspruch mit der Gleichung (11). Nachdem dies erkannt ist, liefert (11) weiter die Gleichung

$$\int_{\mathfrak{X}} \frac{\partial\,(\mathfrak{F}^k(\pi) - \pi\,\mathfrak{w}^k)}{\partial\,x_k}\,dx = 0\,.$$

Sie gilt bei gegebenem Skalarfeld π für jedes endliche Gebiet $\mathfrak{X}$, und infolgedessen muß

$$\frac{\partial\,(\mathfrak{F}^k(\pi) - \pi\,\mathfrak{w}^k)}{\partial\,x_k} = 0 \tag{13}$$

sein. Setzen wir (10) ein und beachten, daß an einer Stelle die Werte von

$$\pi\,,\quad \frac{\partial\,\pi}{\partial\,x_i}\,,\quad \frac{\partial^2\pi}{\partial\,x_i\,\partial\,x_k}$$

beliebig vorgegeben werden können, so zerspaltet sich diese eine Formel in die folgenden Identitäten:

$$1.\ \frac{\partial\,\mathfrak{F}^k}{\partial\,x_k} = \frac{\partial\,\mathfrak{w}^k}{\partial\,x_k}\,,\quad 2.\ \mathfrak{F}^i + \frac{\partial\,\mathfrak{h}^{ai}}{\partial\,x_a} = \mathfrak{w}^i\,,\quad 3.\ \mathfrak{h}^{\alpha\beta} + \mathfrak{h}^{\beta\alpha} = 0\,.$$

Da $\partial\,\pi/\partial\,x_i$ die Komponenten eines aus dem Skalarfeld π entspringenden kovarianten Vektorfeldes sind, ergibt sich aus dem Umstande, daß $\mathfrak{F}^i(\pi)$ eine Vektordichte ist: $\mathfrak{F}^i$ ist eine Vektordichte, $\mathfrak{h}^{ik}$ eine Tensordichte, und zwar nach 3. eine lineare Tensordichte 2. Stufe. 1. ist in Anbetracht der Schiefsymmetrie von $\mathfrak{h}$ eine Folge von 2., da

$$\frac{\partial^2\,\mathfrak{h}^{\alpha\beta}}{\partial\,x_\alpha\,\partial\,x_\beta} = 0 \quad \text{ist.}$$

b) *Koordinateninvarianz.* Wir nehmen mit dem Weltkontinuum eine infinitesimale Deformation vor, bei welcher der einzelne Punkt (x_i) eine Verrückung mit den Komponenten $\xi^i(x)$ erfährt; die Metrik werde von der Deformation ungeändert mitgenommen. δ bezeichne die durch die Deformation bewirkte Änderung irgendeiner Größe, wenn man an derselben Raum-Zeit-Stelle bleibt, δ' ihre Änderung, wenn man die Verschiebung der Raum-Zeit-Stelle mitmacht. Es ist

$$(14)\qquad \begin{cases} -\delta\varphi_i = \left(\varphi_r \dfrac{\partial \xi^r}{\partial x_i} + \dfrac{\partial \varphi_i}{\partial x_r}\xi^r\right) + \dfrac{\partial \pi}{\partial x_i}, \\ -\delta g_{ik} = \left(g_{ir}\dfrac{\partial \xi^r}{\partial x_k} + g_{kr}\dfrac{\partial \xi^r}{\partial x_i} + \dfrac{\partial g_{ik}}{\partial x_r}\xi^r\right) - \pi g_{ik}. \end{cases}$$

Dabei bedeutet π ein infinitesimales Skalarfeld, über das unsere Festsetzungen nichts bestimmen. Die Invarianz der Wirkungsgröße gegenüber Koordinatentransformation und Abänderung der Eichung kommt in der auf diese (fünf willkürliche Funktionen ξ^i und π enthaltenden) Variation sich beziehenden Formel zum Ausdruck:

$$(15)\qquad \delta' \int_{\bar{x}} \mathfrak{W}\, dx = \int_{\bar{x}} \left\{\frac{\partial (\mathfrak{W}\xi^k)}{\partial x_k} + \delta\mathfrak{W}\right\} dx = 0.$$

Will man nur die Koordinateninvarianz zum Ausdruck bringen, so hat man $\pi = 0$ zu wählen; aber die so hervorgehenden Variationsformeln (14) haben keinen invarianten Charakter. In der Tat bedeutet diese Festsetzung: es sollen durch die Deformation die beiden Fundamentalformen so variiert werden, daß die Maßzahl l eines von der Deformation mitgenommenen Linienelements ungeändert bleibt: $\delta' l = 0$. Nun drückt aber nicht diese Gleichung den Prozeß der kongruenten Verpflanzung einer Strecke aus, sondern

$$\delta' l = -l(\varphi_i \delta' x_i) = -l(\varphi_i \xi^i).$$

Wir müssen demnach in (14) nicht $\pi = 0$, sondern $\pi = -(\varphi_i \xi^i)$ wählen, damit invariante Formeln zustande kommen, nämlich:

$$(16)\qquad \begin{cases} -\delta\varphi_i = f_{ir}\xi^r, \\ -\delta g_{ik} = \left(g_{ir}\dfrac{\partial \xi^r}{\partial x_k} + g_{kr}\dfrac{\partial \xi^r}{\partial x_i}\right) + \left(\dfrac{\partial g_{ik}}{\partial x_r} + g_{ik}\varphi_r\right)\xi^r. \end{cases}$$

Die durch sie dargestellte Änderung der beiden Fundamentalformen ist eine solche, daß *die Metrik von der Deformation ungeändert mitgenommen und jedes Linienelement kongruent verpflanzt erscheint.* Auch analytisch erkennt man leicht den invarianten Charakter der Gleichungen (16); an der zweiten tritt er zutage, wenn man den gemischten Tensor

$$\frac{\partial \xi^i}{\partial x_k} - \Gamma^i_{kr}\xi^r = \xi^i_k$$

einführt; sie lautet dann

$$-\delta g_{ik} = \xi_{ik} + \xi_{ki}.$$

Nachdem die Eichinvarianz bereits unter a) ausgenutzt ist, genügt es, in (14) für π irgendeine besondere Wahl zu treffen; vom Standpunkt der Invarianz ist die zu (16) führende $\pi = -(\varphi_i \xi^i)$ die einzig mögliche.

Für die Variation (16) sei

$$\mathfrak{W}\,\xi^k + \delta\,\mathfrak{v}^k = \mathfrak{S}^k(\xi).$$

$\mathfrak{S}^k(\xi)$ ist eine linear-differentiell von dem willkürlichen Vektorfeld ξ^i abhängige Vektordichte; ich schreibe explizite

$$\mathfrak{S}^k(\xi) = \mathfrak{S}_i^k \xi^i + \bar{\mathfrak{H}}_i^{k\alpha} \frac{\partial \xi^i}{\partial x_\alpha} + \tfrac{1}{2} \mathfrak{H}_i^{k\alpha\beta} \frac{\partial^2 \xi^i}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}$$

(der letzte Koeffizient ist natürlich symmetrisch in den Indizes $\alpha\,\beta$). Führen wir in (15) die Ausdrücke (8), (16) ein, so entsteht ein Integral, dessen Integrand lautet:

$$\frac{\partial \mathfrak{S}^k(\xi)}{\partial x_k} - \mathfrak{W}_i^k \frac{\partial \xi^i}{\partial x_k} - \xi^i \left\{ f_{ki}\,\mathfrak{w}^k + \tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_i} + g_{\alpha\beta}\varphi_i \right) \mathfrak{W}^{\alpha\beta} \right\}.$$

Wegen

$$\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_i} + g_{\alpha\beta}\varphi_i = \Gamma_{\alpha,\beta i} + \Gamma_{\beta,\alpha i}$$

und der Symmetrie von $\mathfrak{W}^{\alpha\beta}$ ist

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_i} + g_{\alpha\beta}\varphi_i \right) \mathfrak{W}^{\alpha\beta} = \Gamma_{\alpha,\beta i}\,\mathfrak{W}^{\alpha\beta} = \Gamma^\alpha_{\beta i}\,\mathfrak{W}^\beta_\alpha.$$

Üben wir auf das zweite Glied unseres Integranden noch eine partielle Integration aus, so erhalten wir daher

$$\int_{\mathfrak{x}} \frac{\partial\,(\mathfrak{S}^k(\xi) - \mathfrak{W}_i^k \xi^i)}{\partial x_k}\,dx + \int_{\mathfrak{x}} \left(\frac{\partial\,\mathfrak{W}_i^k}{\partial x_k} - \Gamma^\alpha_{\beta i}\,\mathfrak{W}^\beta_\alpha + f_{ik}\,\mathfrak{w}^k \right) \xi^i\,dx = 0.$$

Daraus entspringen nach der oben angewendeten Schlußweise die Identitäten

$$\left(\frac{\partial\,\mathfrak{W}_i^k}{\partial x_k} - \Gamma^\alpha_{\beta i}\,\mathfrak{W}^\beta_\alpha \right) + f_{ik}\,\mathfrak{w}^k = 0 \tag{17}$$

und

$$\frac{\partial\,(\mathfrak{S}^k(\xi) - \mathfrak{W}_i^k \xi^i)}{\partial x_k} = 0. \tag{18}$$

Die letzte zerspaltet sich in die folgenden vier:

I. $\dfrac{\partial\,\mathfrak{S}_i^k}{\partial x_k} = \dfrac{\partial\,\mathfrak{W}_i^k}{\partial x_k}$, II. $\mathfrak{S}_i^k + \dfrac{\partial\,\bar{\mathfrak{H}}_i^{\alpha k}}{\partial x_\alpha} = \mathfrak{W}_i^k$,

III. $(\bar{\mathfrak{H}}_i^{\alpha\beta} + \bar{\mathfrak{H}}_i^{\beta\alpha}) + \dfrac{\partial\,\mathfrak{H}_i^{\gamma\alpha\beta}}{\partial x_\gamma} = 0$, IV. $\mathfrak{H}_i^{\alpha\beta\gamma} + \mathfrak{H}_i^{\beta\gamma\alpha} + \mathfrak{H}_i^{\gamma\alpha\beta} = 0$.

Ersetzt man in III. nach IV.

$$\mathfrak{H}_i^{\alpha\beta} \text{ durch } -\mathfrak{H}_i^{\alpha\beta\gamma} - \mathfrak{H}_i^{\beta\alpha\gamma},$$

so geht daraus hervor, daß

$$\bar{\mathfrak{H}}_i^{\alpha\beta} - \frac{\partial \mathfrak{H}_i^{\alpha\beta\gamma}}{\partial x_\gamma} = \mathfrak{H}_i^{\alpha\beta}$$

schiefsymmetrisch ist in den Indizes $\alpha\,\beta$. Führen wir $\mathfrak{H}_i^{\alpha\beta}$ statt $\bar{\mathfrak{H}}_i^{\alpha\beta}$ ein, so enthalten III. und IV. also lediglich Symmetrieaussagen, II. aber geht über in

$$\text{(II*)} \qquad \mathfrak{S}_i^k + \frac{\partial \mathfrak{H}_i^{\alpha k}}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial^2 \mathfrak{H}_i^{\alpha\beta k}}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} = \mathfrak{W}_i^k.$$

Daraus folgt I., weil wegen der Symmetriebedingungen

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{H}_i^{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} = 0, \qquad \frac{\partial^3 \mathfrak{H}_i^{\alpha\beta\gamma}}{\partial x_\alpha \partial x_\beta \partial x_\gamma} = 0 \text{ ist.}$$

Der Invarianzcharakter der Koeffizienten $\mathfrak{S}$ und $\mathfrak{H}$ von $\mathfrak{S}^k(\xi)$, insbesondere derjenige der Größen $\mathfrak{S}_i^k$, läßt sich am einfachsten und vollständigsten durch die Angabe beschreiben, daß $\mathfrak{S}^k(\xi)$ eine Vektordichte ist (ξ^i aber ein Vektor). Daraus geht hervor, daß $\mathfrak{S}_i^k$ *nicht* die Komponenten einer gemischten Tensordichte sind; wir sprechen in diesem Fall von einer Pseudotensordichte.

Beispiel. Für $\mathfrak{W} = \mathfrak{l}$ ist, wie man sofort sieht,

$$\delta \mathfrak{v}^k = \mathfrak{f}^{ik}\, \delta \varphi_i,$$

infolgedessen:

$\mathfrak{s}^i = 0$, $\mathfrak{h}^{ik} = \mathfrak{f}^{ik}$; $\mathfrak{S}_i^k = \delta_i^k \mathfrak{l} - f_{i\alpha}\mathfrak{f}^{k\alpha}$, die Größen $\mathfrak{H} = 0$.

Unsere Identitäten liefern also

$$\mathfrak{w}^i = \frac{\partial \mathfrak{f}^{\alpha i}}{\partial x_\alpha}, \quad \frac{\partial \mathfrak{w}^i}{\partial x_i} = 0, \quad \mathfrak{W}_i^i = 0;$$

$$\mathfrak{W}_i^k \doteq \mathfrak{S}_i^k, \quad \left(\frac{\partial \mathfrak{S}_i^k}{\partial x_k} - \tfrac{1}{2}\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_i}\mathfrak{S}^{\alpha\beta}\right) + f_{i\alpha}\frac{\partial \mathfrak{f}^{\beta\alpha}}{\partial x_\beta} = 0.$$

Die in der letzten Zeile stehenden beiden Formeln werden in der Maxwellschen Theorie durch Rechnung bestätigt; die Komponenten $\mathfrak{S}_i^k$ bilden dort die Tensordichte der Energie des elektromagnetischen Feldes, und die letzte Gleichung sagt aus, daß aus dieser Tensordichte durch Divergenzbildung die ponderomotorischen Kräfte entspringen.

Feldgesetze und Erhaltungssätze. Nimmt man in (8) für δ eine beliebige Variation, die außerhalb eines endlichen Gebiets verschwindet, und für $\mathfrak{X}$ die ganze Welt oder ein solches Gebiet, außerhalb dessen $\delta = 0$ ist, so kommt

$$\int \delta \mathfrak{W} \, dx = \int (\mathfrak{w}^i \delta \varphi_i + \tfrac{1}{2} \mathfrak{W}^{ik} \delta g_{ik}) \, dx .$$

Daraus geht hervor, daß in dem Hamiltonschen Prinzip $\int \delta \mathfrak{W} \, dx = 0$ die folgenden invarianten Gesetze enthalten sind:

$$\mathfrak{w}^i = 0, \qquad \mathfrak{W}_i^k = 0.$$

Die ersten sind *die elektromagnetischen*, die zweiten *die Gravitationsgesetze*. Zwischen den linken Seiten dieser Gleichungen bestehen 5 Identitäten, die oben unter (12) und (17) aufgeführt sind. Es sind also im System der Feldgleichungen 5 überschüssige enthalten, entsprechend dem von 5 willkürlichen Funktionen abhängigen Übergang von einem Bezugssystem zu einem beliebigen andern. $\mathfrak{s}^i$ *ist die Vektordichte des elektrischen Viererstroms,* $\mathfrak{S}_i^k$ *die Pseudotensordichte der Energie,* $\mathfrak{h}^{ik}$ *die elektromagnetische Felddichte.* Im Falle der Maxwellschen Theorie, die ja nur im Äther gilt, ist, wie es sein muß, $\mathfrak{s}^i = 0$, $\mathfrak{h}^{ik} = \mathfrak{f}^{ik}$ und sind $\mathfrak{S}_i^k$ die klassischen Ausdrücke. *Es gelten* nach 1. und I. *allgemein die Erhaltungssätze*

$$\frac{\partial \mathfrak{s}^i}{\partial x_i} = 0, \qquad \frac{\partial \mathfrak{S}_i^k}{\partial x_k} = 0 .$$

Und zwar folgen die Erhaltungssätze auf doppelte Weise aus den Feldgesetzen; es ist nämlich nicht nur

$$\frac{\partial \mathfrak{s}^i}{\partial x_i} \equiv \frac{\partial \mathfrak{w}^i}{\partial x_i}, \quad \text{sondern auch} \equiv -\tfrac{1}{2} \mathfrak{W}_i^i ;$$

$$\frac{\partial \mathfrak{S}_i^k}{\partial x_k} \text{ nicht nur} \equiv \frac{\partial \mathfrak{W}_i^k}{\partial x_k}, \quad \text{sondern auch} \equiv \Gamma_{i\beta}^{\alpha} \mathfrak{W}_{\alpha}^{\beta} - f_{ik} \mathfrak{w}^k .$$

Die enge Beziehung, welche zwischen den Erhaltungssätzen von Energieimpuls und der Koordinateninvarianz besteht, ist in der Einsteinschen Theorie schon von verschiedenen Autoren verfolgt worden.[1]) Zu diesen vier Erhaltungssätzen tritt aber als fünfter der Erhaltungssatz der Elektrizität, und ihm muß konsequenterweise eine Invarianzeigenschaft entsprechen, die eine fünfte willkürliche Funktion mit sich bringt;

1) So von H. A. Lorentz, Hilbert, Einstein, Klein und dem Verfasser.

als solche erkennt unsere Theorie die Eichinvarianz. Übrigens führten die älteren Untersuchungen über den Energieimpulssatz nie zu einem völlig durchsichtigen Resultat. Denn macht man in der Einsteinschen Theorie keine spezielle Annahme über die Wirkungsgröße, so liefert freilich die Koordinateninvarianz vier Erhaltungssätze, die sich aber keineswegs als die Erhaltungssätze von Energie und Impuls ansprechen lassen, da sie sich in den klassischen Fällen nicht auf diese reduzieren. Das hatte mich schon seit langem beunruhigt. Hier aber erhalten wir die volle Aufklärung: man muß die Koordinaten- mit der Eichinvarianz in solcher Weise verknüpfen, wie es unsere Theorie von selbst mit sich bringt — Formel (16) —, um auf die richtigen Erhaltungssätze geführt zu werden. Dieser ganze Zusammenhang ist offenbar ein sehr starkes Argument für die Richtigkeit unserer These, daß die Naturgesetze nicht nur koordinaten-, sondern auch eichinvariant sind.

Es kommt noch dies hinzu. Die elektromagnetischen Gleichungen lauten nach der 2. der Gleichungen in welche (13) zerfiel, folgendermaßen:

$$\frac{\partial \mathfrak{h}^{ik}}{\partial x_k} = \mathfrak{s}^i \quad \left(\text{und } \frac{\partial f_{kl}}{\partial x_i} + \frac{\partial f_{li}}{\partial x_k} + \frac{\partial f_{ik}}{\partial x_l} = 0\right).$$

Ohne noch die Wirkungsgröße zu spezialisieren, können wir aus der Eichinvarianz allein die ganze Struktur der Maxwellschen Theorie ablesen. Von der besonderen Gestalt der Hamiltonschen Funktion $\mathfrak{W}$ beeinflußt werden nur die Gesetze, durch welche sich Strom $\mathfrak{s}^i$ und Felddichte $\mathfrak{h}^{ik}$ aus den Fundamentalgrößen φ_i, g_{ik} bestimmen.

Die Feldgesetze und die zu ihnen gehörigen Erhaltungssätze lassen sich nach (13) und (18) am übersichtlichsten zusammenfassen in die beiden einfachen Gleichungen

$$\frac{\partial \mathfrak{s}^i(\pi)}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial \mathfrak{S}^i(\xi)}{\partial x_i} = 0$$

(Hilbert-Kleinsche Form der Feldgesetze).

Kap. III. Durchführung eines speziellen Wirkungsprinzips.

Der Ansatz für $\mathfrak{W}$. Der weiteren Diskussion lege ich dasjenige Wirkungsprinzip zugrunde, das sich analytisch am leichtesten in seinen Konsequenzen überblicken läßt:

$$\mathfrak{W} = -\tfrac{1}{4} F^2 \sqrt{g} + \beta [.$$

Die Bedeutung von $\mathfrak{l}$ und F ist aus Früherem zu entnehmen, die Konstante β ist eine reine Zahl. Es gilt

$$\delta \mathfrak{W} = -\tfrac{1}{2} F \delta (F\sqrt{g}) + \tfrac{1}{4} F^2 \delta \sqrt{g} + \beta \delta \mathfrak{l}.$$

Es vereinfacht die Durchrechnung sehr, wenn wir die Eichung der Welt durch die Forderung, daß $-F$ gleich einer (vorzugebenden positiven) Konstanten a ist, eindeutig festlegen; dies ist möglich, weil F eine Invariante vom Gewichte -1 ist. Dadurch erreichen wir, daß die Feldgesetze Differentialgleichungen zweiter Ordnung werden. Für $\delta \mathfrak{W}$ kommt, unter Fortlassung der Divergenz

$$\delta \frac{\partial \sqrt{g}\, \varphi^i)}{\partial x_i},$$

die ja bei der Integration über die Welt verschwindet:

$$\delta \left(\beta \mathfrak{l} + \frac{a^2 \sqrt{g}}{4} - \frac{3a\sqrt{g}}{4} (\varphi_i \varphi^i) - \frac{a\sqrt{g}}{2} R \right).$$

Dividieren wir noch durch a, setzen $\beta/a = \lambda$ und führen das Weltintegral von $\delta (\frac{1}{2} R \sqrt{g})$ durch eine partielle Integration über in das Integral von $\delta \mathfrak{G}$, wobei $\mathfrak{G}$ nur von den g_{ik} und deren ersten Ableitungen abhängt[1]), so kommt das Wirkungsprinzip:

$$(19) \qquad \delta \int \left\{ \lambda \mathfrak{l} - \mathfrak{G} + \frac{a - 3(\varphi_i \varphi^i)}{4} \sqrt{g} \right\} dx = 0.$$

Der Aufbau des Integranden ist klar: $\lambda \mathfrak{l}$ und $-\mathfrak{G}$ sind die klassischen Terme der Maxwellschen Elektrizitäts- und der Einsteinschen Gravitationstheorie. Hinzu tritt das „kosmologische Glied" $(a/4)\sqrt{g}$, das sich hier ganz zwangsweise ergibt[2]), und der einfachste Term, der überhaupt nach der Mieschen Theorie zur Maxwellschen Wirkungsdichte hinzukommen kann und die Existenz der Materie ermöglichen soll: $(\varphi_i \varphi^i)\sqrt{g}$. Dabei ist zu beachten, daß nach unserer Theorie dieser Ansatz die eine unter einer ganz geringen Anzahl von Möglichkeiten ist (vgl. darüber den Schluß der Arbeit) und jedenfalls die einzige, welche zu Differentialgleichungen von nicht höherer

1) $\mathfrak{G}$ ist die in Einsteins auf p. 114 zitierter Arbeit mit $\frac{1}{2}\mathfrak{G}^*$ bezeichnete Größe.

2) Von Einstein eingeführt in: Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1917. p. 142.

als der zweiten Ordnung führt. Insbesondere steht es hier durchaus nicht in unserm Belieben, über das Vorzeichen des Terms $(\varphi_i \varphi^i)$ etwa anders zu verfügen, als es in (19) geschieht. Nach dem Gesagten ist bereits klar, daß das Prinzip (19) mit den der Nachprüfung durch die Erfahrung zugänglichen Gesetzen des elektromagnetischen und des Gravitationsfeldes außerhalb der Materie im Einklang ist.

Variation der φ_i liefert die Maxwellschen Gleichungen

$$\frac{\partial \mathfrak{f}^{ik}}{\partial x_k} = -\frac{8}{2\lambda}\sqrt{g}\,\varphi^i. \tag{20}$$

Die elektromagnetische Felddichte ist hier also $= \mathfrak{f}^{ik}$, und der Ausdruck rechter Hand die Stromdichte $\mathfrak{s}^i$. Daraus folgt die Divergenzgleichung

$$\frac{\partial(\sqrt{g}\,\varphi^i)}{\partial x_i} = 0. \tag{21}$$

Variation der g_{ik} liefert die Gravitationsgleichungen

$$-R_{ik} + \varrho\, g_{ik} = \tfrac{8}{2}\varphi_i \varphi_k + \lambda S^*_{ik}, \tag{22}$$

wo S^*_{ik} die Maxwellschen Energie-Impulskomponenten sind und

$$\varrho = \tfrac{1}{2}R + \frac{-a + 3(\varphi_i \varphi^i)}{4}.$$

Verjüngen wir, so folgt

$$R - a + \tfrac{3}{2}(\varphi_i \varphi^i) = 0 \quad \text{und darauf} \quad \varrho = \frac{a}{4}.$$

Die erste Beziehung liefert wegen $-F = a$ von neuem (21), den Erhaltungssatz der Elektrizität, der, wie sich so bestätigt, doppelte Folge der Feldgesetze ist. Die rechte Seite von (22) ist, ganz im Einklang mit der Mieschen Theorie,

$$= \lambda(S^*_{ik} - \varphi_i s_k);$$

im Äther überwiegt das erste Glied, das zweite kommt allein im Innern des materiellen Teilchens (Atomkern oder Elektron) zur Geltung.

Unserer Theorie liegt eine bestimmte Elektrizitätseinheit zugrunde. Nenne ich

$$\frac{e\sqrt{\varkappa}}{c_0}$$

($\varkappa$ die Einsteinsche Gravitationskonstante, c_0 die Lichtgeschwindigkeit im Äther) den Gravitationsradius der Ladung e,

so kann man diese Einheit, wie aus (22) folgt, so charakterisieren: es ist diejenige Ladung, deren Gravitationsradius $= \sqrt{\frac{1}{3}\lambda}$ ist. Diese Länge ist sicher enorm groß, da sonst die Gleichung (20) der Erfahrung widerspricht; wenn die Zahl $\beta = 1$ ist, hat sie die Größenordnung des Weltradius. Unsere Elektrizitätseinheit und ebenso die Wirkungseinheit ist demnach jedenfalls von kosmischer Größe. *Das „kosmologische" Moment, das Einstein erst nachträglich seiner Theorie einfügte, haftet der unseren von ihren ersten Grundlagen her an.*

Noch zwei Bemerkungen über den statischen Fall! Die statische Welt ist von Hause aus geeicht (vgl. Kap. I); es fragt sich, ob bei dieser ihrer natürlichen Eichung $F = \text{const.}$ gilt. Die Antwort lautet bejahend. Denn eichen wir die Welt um auf die Forderung $F = \text{const.}$, so nimmt die metrische Fundamentalform den Faktor F an, und $d\varphi = \varphi\, dx_0$ ist zu ersetzen durch

$$\varphi\, dx_0 - \frac{dF}{F}.$$

Die Gleichung (21) liefert dann

$$\frac{\partial \mathfrak{F}^1}{\partial x_1} + \frac{\partial \mathfrak{F}^2}{\partial x_2} + \frac{\partial \mathfrak{F}^3}{\partial x_3} = 0 \qquad \left(F_i = \frac{\partial F}{\partial x_i}\right),$$

und daraus folgt $F = \text{const.}$ — Die zweite Bemerkung ist diese: Im statischen Fall lautet die (00)te der Gravitationsgleichungen (22):

$$c\left(\Delta c + \frac{\alpha}{4} c\right) = \tfrac{3}{2}\varphi^2 + \lambda S^*_{00}.$$

Darin ist Δ der zum Raum mit der metrischen Fundamentalform $d\sigma^2$ gehörige Poissonsche Differentialoperator. Die rechte Seite ist hier positiv; unser Wirkungsprinzip führt also in der Tat zu einer positiven Masse und anziehenden, nicht abstoßenden Kräften zwischen diesen.

Mechanik. Die auf der Substanzvorstellung beruhenden Ansätze, durch die man bisher den Übergang vom Energie-Impulsprinzip zu den mechanischen Gleichungen zu bewerkstelligen pflegte, welche die Bewegung eines Materieteilchens regeln, erweisen sich in unserer Theorie als unmöglich, da sie den zu fordernden Invarianzeigenschaften widersprechen. Übrigens führen sie, wie ich hier beiläufig bemerke, schon in der Einsteinschen Theorie aus eben demselben Grunde, um dessentwillen wir sie hier ganz verwerfen müssen, zu einem

falschen Wert der Masse. Der einzig haltbare Weg, der unter Voraussetzung der Existenz materieller Teilchen zu einer wirklichen Herleitung der mechanischen Gleichungen führen kann, wurde von Mie in dem 3. Teil seiner bahnbrechenden „Grundlagen einer Materie" eingeschlagen[1]) und neuerdings von Einstein zum Beweis der integralen Erhaltungssätze für ein isoliertes System beschritten.[2]) Man denke sich um das materielle Teilchen ein Volumen Ω abgegrenzt, dessen Dimensionen groß sind gegenüber dem eigentlichen Konzentrationskern des Teilchens, klein gegenüber denjenigen Abmessungen, in denen das äußere Feld sich merklich ändert. Bei der Bewegung beschreibt Ω in der Welt einen Kanal, in dessen Innern der Stromfaden des Materieteilchens hinfließt. Das Koordinatensystem, bestehend aus der „Zeitkoordinate" $x_0 = t$ und den „Raumkoordinaten" $x_1\, x_2\, x_3$, sei so beschaffen, daß die „Räume" $x_0 = \text{const.}$ den Kanal durchschneiden (der Durchschnitt ist das eben erwähnte Volumen Ω). Die Pseudotensordichte der Gesamtenergie werde mit $\mathfrak{S}_i^k$ bezeichnet. Die im Raume $x_0 = \text{const.}$ über das Gebiet Ω zu erstreckenden Integrale J_i von $\mathfrak{S}_i^0$ sind die *Energie* ($i = 0$) und der *Impuls* ($i = 1, 2, 3$) des Teilchens. Integriert man in der gleichen Weise jede der vier Erhaltungsgleichungen

$$\frac{\partial \mathfrak{S}_i^k}{\partial x_k} = 0, \tag{23}$$

die oben allgemein bewiesen worden, so liefert das erste Glied ($k = 0$) die zeitliche Ableitung $d J_i/dt$; das Integral über die drei andern Glieder ergibt aber nach dem Gaußschen Satz einen „Kraftfluß" durch die Oberfläche von Ω, ausgedrückt durch ein über diese Oberfläche zu erstreckendes Integral: die Komponenten der von außen auf das Teilchen einwirkenden *„Feldkraft"*. Diese aus der Trennung von Zeit und Raum hervorgehende Scheidung liefert die für die Mechanik charakteristische Gegenüberstellung von *„Trägheitskraft"* $d J_i/dt$ und Feldkraft.

Der Integrand des Wirkungsprinzips (19), dessen Konsequenzen wir jetzt verfolgen, heiße $\mathfrak{W}$. Da $\int \mathfrak{W}\, dx$ keine Invariante ist, kann die in Kap. II zum Beweis der Erhaltungssätze angewendete Überlegung nicht ohne weiteres beibehalten

1) Ann. d. Phys. **40**. p. 1. 1913.
2) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1918.

werden. Aber es ist auch jetzt $\delta' \int \mathfrak{B}\, dx = 0$ für eine Variation δ, die nach (14) durch eine unendlich kleine *Verschiebung* im eigentlichen Sinne hervorgerufen wird: $\pi = 0$, ξ^i konstant. Damit dies zutrifft, muß man überhaupt keinerlei Voraussetzungen über $\mathfrak{B}$ machen. Ist

$$\delta \mathfrak{G} = \mathfrak{G}^{ik}\, \delta g_{ik} + \mathfrak{G}^{\alpha\beta, i}\, \delta g_{\alpha\beta, i}$$

gesetzt, so folgt daraus auf Grund der Gültigkeit des Hamiltonschen Prinzips die Formel

$$(24)\quad \frac{\partial (\mathfrak{S}_i^k \xi^i)}{\partial x_k} \doteq 0 \quad \text{mit} \quad \mathfrak{S}_i^k = \mathfrak{B}\, \delta_i^k + \frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_i} \mathfrak{G}^{\alpha\beta, k} + \lambda \frac{\partial \varphi^\alpha}{\partial x_i} \mathfrak{f}^{k\alpha}.$$

Dies sind aber nicht die Erhaltungssätze für Energie und Impuls. Vielmehr müssen wir, um diese zu bekommen, die Maxwellschen Gleichungen zunächst in der Form anschreiben:

$$\frac{\partial \left(\pi\, \mathfrak{s}^k + \frac{\partial \pi}{\partial x_\alpha} \mathfrak{f}^{k\alpha} \right)}{\partial x_k} = 0,$$

hierin $\pi = -(\varphi_i\, \xi^i)$ zu setzen und die so hervorgehende Gleichung mit λ multipliziert zu (24) addieren. Dann kommen die Gleichungen (23) zustande, und zwar wird

$$\mathfrak{S}_i^k = \mathfrak{B}\, \delta_i^k + \frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_i} \mathfrak{G}^{\alpha\beta, k} - \lambda f_{i\alpha} \mathfrak{f}^{k\alpha} - \lambda \varphi_i \mathfrak{s}^k.$$

Diese Energiedichte setzt sich aus drei Teilen zusammen:

1. dem nur im Innern des materiellen Teilchens merklichen Glied

$$\lambda \{ \tfrac{1}{2} (\mathfrak{s}^r \varphi_r) \delta_i^k - \varphi_i \mathfrak{s}^k \},$$

2. dem zum Maxwellschen Feld gehörigen

$$\lambda \{ \mathfrak{l}\, \delta_i^k - f_{i\alpha} \mathfrak{f}^{k\alpha} \},$$

3. der Gravitationsenergie

$$\left(\frac{\alpha \sqrt{g}}{4} - \mathfrak{G} \right) \delta_i^k + \frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_i} \mathfrak{G}^{\alpha\beta, k}.$$

Wir denken uns den außerhalb des Kanals herrschenden Wertverlauf der g_{ik} glatt über den Kanal ausgedehnt, indem wir die feine tiefe Furche, welche die Bahn des Materieteilchens in das metrische Antlitz der Welt reißt, „ausglätten", „überbrücken", und behandeln jenen Stromfaden als eine Linie in diesem ausgeglätteten metrischen Felde. Es sei ds das zugehörige Eigenzeitdifferential. Wir können zu einer Stelle des

Stromfadens ein solches Koordinatensystem einführen, daß dort

$$ds^2 = dx_0^2 - (dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2)$$

wird, die Richtung des Stromfadens durch

$$dx_0 : dx_1 : dx_2 : dx_3 = 1 : 0 : 0 : 0$$

gegeben ist und die Ableitungen $\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_i}$ verschwinden. Für den an dieser Stelle geführten Querschnitt $x_0 =$ const. des Stromfadens wird dann auch (approximativ)

$$J_1 = J_2 = J_3 = 0$$

sein wie im statischen Fall, vorausgesetzt, daß die innere Struktur des Teilchens die gleiche ist, wie wenn es in diesem Koordinatensystem dauernd ruhte; eine bei quasistationärer Beschleunigung zulässige Annahme. Ebenso wird dann von den über den Querschnitt des Stromfadens erstreckten Integralen

$$\int \mathfrak{s}^i \, dx_1 \, dx_2 \, dx_3$$

dort nur das 0te nicht den Wert 0 haben, sondern gleich der Ladung e des Teilchens sein (die nach dem Erhaltungssatz eine von der Zeit unabhängige Invariante ist). Unter solchen Umständen fällt in dem betrachteten Moment von den über die Oberfläche der Kapsel Ω zu erstreckenden Integralen, den „Kraftflüssen", der von 3. herrührende Anteil fort; wesentlich dafür ist, daß die Ausdrücke 3. nicht nur linear, sondern quadratisch von den Differentialquotienten $\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_i}$ abhängen. Der von 1. herrührende Anteil ist zu vernachlässigen, da außerhalb des Teilchens $\mathfrak{s}^i = 0$ ist. Es bleibt nur 2., und dieser Teil liefert die ponderomotorische Kraft des elektromagnetischen Feldes nach der Maxwellschen Theorie: $e f_{0i}$ (f_{ik} ist hier das äußere Feld; die Behauptung ist wenigstens dann richtig, wenn dieses Feld relativ zum Teilchen zeitlich nicht zu stark variiert). Wir bekommen die Gleichungen

$$\frac{dJ_i}{dt} = e f_{0i}.$$

Kehren wir zu einem beliebigen Koordinatensystem zurück, so treten an Stelle der erhaltenen Formeln die folgenden:

$$J_i = m u_i, \quad \text{wo} \quad u^i = \frac{dx_i}{ds}$$

ist und ein Proportionalitätsfaktor, die „*Masse*" m, auftritt;

$$(25) \qquad \frac{d(m u_i)}{ds} - \frac{1}{2}\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_i} m u^\alpha u^\beta = e \cdot f_{ki} u^k.$$

Die g_{ik} wie die f_{ik} beziehen sich hier auf die ausgeglättete Metrik. Die Ladung e ist konstant. Multipliziert man die letzte Gleichung mit u_i und summiert über i, so findet man

$$\frac{dm}{ds} = 0,$$

also ist die Masse gleichfalls konstant. Von der Wahl der Konstanten a hängt sie in solcher Weise ab, daß $m = \bar{m}\sqrt{a}$ ist ($\bar{m}$ unabhängig von a).

Der Anschluß an die gewöhnlichen Formeln ist erreicht; wesentlich für ihre Gültigkeit ist, daß die Eichung durch $F = \text{const.}$ normiert wird. Eine Uhr mißt bei quasistationärer Beschleunigung das Integral $\int ds$ der dieser Normierung entsprechenden Eigenzeit. Diese Ergebnisse sind aber gebunden an das hier zugrunde gelegte Wirkungsprinzip.

Das Problem der Materie. Daß sich aus den Erhaltungssätzen konstante Ladung und Masse für ein Materieteilchen ergeben, erklärt noch nicht, daß alle Elektronen die gleiche Ladung und Masse besitzen und beständig beibehalten; denn die Teilchen sind doch niemals so vollständig gegeneinander isoliert, als daß nicht im Laufe langer Zeiträume beträchtliche Abweichungen sollten entstehen können. Dies muß vielmehr daran liegen, daß die Weltgesetze nur eine diskrete Anzahl statischer Lösungen gestatten, die ein stabiles Korpuskel darstellen. Damit kommen wir zu dem eigentlichen Problem der Materie; läßt es sich auf Grund des hier vorausgesetzten Wirkungsprinzips lösen? Es scheint, als sei diese Frage zu verneinen, da Mie gezeigt hat, daß die Hinzufügung eines Gliedes zu der Maxwellschen Wirkungsdichte, das lediglich eine Funktion von $q = \sqrt{\varphi_i \varphi^i}$ ist, gewiß dann die Materie nicht ermöglicht, wenn diese Funktion nicht für $q = 0$ mindestens in 5. Ordnung verschwindet.[1]) Diese Erkenntnis entspringt aber bei ihm daraus, daß Regularität der statischen kugelsymmetrischen Lösung im Unendlichen zu fordern ist. Hier werden diese Lösungen jedoch zweifellos nicht zu einem unendlichen, sondern einem geschlossenen Raum führen, so daß ganz andere Regularitätsforderungen zu stellen sind. —

1) Ann. d. Phys. **39**. p. 14. 1912.

Noch einen zweiten Punkt muß ich berühren, ehe ich zu expliziten Rechnungen übergehe. Es ist eine Tatsache, daß am Elektron reine Zahlen auftreten, deren Größenordnung gänzlich von 1 verschieden ist; so das Verhältnis des Elektronenradius zum Gravitationsradius seiner Masse, welches von der Größenordnung 10^{40} ist; das Verhältnis des Elektronen- zum Weltradius mag von ähnlicher Größenordnung sein. Das scheint dazu zu zwingen, in das Hamiltonsche Prinzip von vorn herein eine reine Zahl von enorm großem Werte aufzunehmen, wie das durch unseren Ansatz geschehen ist: die Konstante β. Andererseits hat doch dies Zugeständnis, daß dem Weltbau gewisse reine Zahlen von zufälligem numerischen Wert zugrunde liegen sollen, etwas Abstruses. Ein Ausweg aus dem Dilemma ist wohl nur dadurch möglich, daß man annimmt, das Weltgesetz schreibe keinen bestimmten Wert dieser Zahl β vor, sondern verlange nur, daß sie eine Konstante ist; mit andern Worten, es müßte lauten: Jede außerhalb eines endlichen Weltgebiets verschwindende virtuelle Variation der Metrik, für welche $\delta \int l\, dx$ verschwindet, macht auch die Variation von

$$\int \tfrac{1}{2} F^2 \sqrt{g}\, dx$$

zu Null. Dadurch würde das Problem der Materie zu einem „Eigenwert"-Problem: nur zu gewissen diskreten Werten von β gehören reguläre Lösungen. Ihnen entsprechen mögliche Korpuskeln, die aber doch alle neben- oder ineinander, sich gegenseitig feine Modifikationen der inneren Struktur aufzwingend, in derselben Welt existieren. Merkwürdige Konsequenzen für die Organisation des Weltalls scheinen da aufzudämmern und die Möglichkeit einer Erklärung seiner Ruhe im großen, Unruhe im kleinen.

Im statischen kugelsymmetrischen Fall haben wir die zwei nur von der Entfernung $r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}$ abhängigen Skalarfelder c und φ und das Linienelement des Raumes $d\sigma^2$, dem wir unter Benutzung einer geeigneten Entfernungsskala die Gestalt verleihen können

$$(dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2) + p\,(x_1\,dx_1 + x_2\,dx_2 + x_3\,dx_3)^2,$$

wo auch p eine nur von r abhängige Funktion ist. Ich setze

$$w = h^2 = 1 + pr^2, \quad \Delta = \sqrt{g} = hc; \quad \frac{\varphi}{\Delta} = u, \quad \frac{r\varphi'}{\Delta} = v$$

(der Akzent bedeutet Ableitung nach r). Durch die vorgenommenen Normierungen ist das räumliche Koordinatensystem bis auf eine Drehung festgelegt, die Funktionen c und φ bis auf einen gemeinsamen konstanten Faktor, u, v, w vollständig. Das (ohne weiteres hinzuschreibende) Wirkungsprinzip liefert die Differentialgleichungen

$$(26)\qquad \begin{cases} \Delta\,\Delta' = \frac{3}{4} w^2 \varphi^2 r, \\ \left(\frac{p\,r^3}{1+p\,r^2}\right)' = \frac{\alpha r^3}{4} + \frac{3}{4}\frac{\varphi^2 w r^2}{\Delta^2} - \frac{\lambda}{2}\frac{\varphi'^2 r^2}{\Delta^2}, \\ \left(\frac{r^3\varphi'}{\Delta}\right)' + \frac{3}{2\lambda}\frac{\varphi w r^2}{\Delta} = 0. \end{cases}$$

Das Problem ist 4. Ordnung und von solcher Art, daß der Mathematiker hoffnungslos vor ihm die Segel streicht. Immerhin kann ich die Ordnung um 1 reduzieren, indem ich die vorhin mit u, v, w bezeichneten Funktionen einführe. Als Variable benutze ich statt r das Quadrat $r^2 = \varrho$ und finde

$$(D_v)\qquad 2\varrho\frac{dv}{d\varrho} + v + \frac{3uw\varrho}{2\lambda} = 0,$$

$$(D_w)\qquad 2\varrho\frac{dw}{d\varrho} + w(w-1) - \frac{w^2}{4}(\alpha\varrho + 3u^2 w\varrho - 2\lambda v^2) = 0.$$

Außerdem ist $r(u\,\Delta)' = v\,\Delta$; setze ich hierin den aus (26) sich ergebenden Ausdruck für Δ'/Δ ein, so kommt

$$(D_u)\qquad 2\varrho\frac{du}{d\varrho} + \frac{3}{4}\varrho u^3 w^2 - v = 0.$$

Diese Differentialgleichungen (D) bestimmen u, v, w; durch eine Quadratur erhält man hernach Δ aus

$$(27)\qquad \frac{d\lg\Delta}{d\varrho} = \frac{3}{8}(uw)^2.$$

Schreibt man die Anfangswerte: u beliebig, $v = 0$, $w = 1$ vor, so erhält man durch Potenzreihenansatz Lösungen, die den Gleichungen formal Genüge tun; in der Theorie der Differentialgleichungen wird gezeigt, daß sie konvergieren.[1]) Wir erhalten demnach ∞^1 im „Pol" $\varrho = 0$ reguläre Lösungen.

Eine Lösung, die den Feldverlauf in einem existenzfähigen Materieteilchen darstellt, wird zu einem geschlossenen Raum

1) Picard, Traité d'Analyse 3. p. 21.

führen. Der Äquator dieses Raumes werde bei $\varrho = \varrho_0$ erreicht. Für die Umgebung des Äquators hat man die durch

$$\varrho = \varrho_0 (1 - z^2)$$

eingeführte Größe z als Uniformisierende zu benutzen. Dann muß w für $z = 0$ in 2. Ordnung unendlich werden, c und φ werden regulär bleiben und c für $z = 0$ gewiß nicht verschwinden. Δ wird unendlich der 1. Ordnung, u und v bekommen also bei $z = 0$ Nullstellen 1. Ordnung. Setze ich

$$\frac{u}{z} = \bar{u}, \quad \frac{v}{z} = \bar{v}, \quad w \cdot z^2 = \bar{w},$$

so werden $\bar{u}$, $\bar{v}$, $\bar{w}$ reguläre und übrigens gerade Funktionen von z sein. Ich bemerke, daß nach (27) $\lg \Delta$ eine monoton wachsende Funktion von ϱ ist; das Vorzeichen in dieser Gleichung ist glücklicherweise so gerichtet, daß es ein Wachstum von Δ über alle Grenzen als möglich erscheinen läßt. Benutze ich $z^2 = t$ als unabhängige Variable, so entstehen die Differentialgleichungen

$$(D) \quad \begin{cases} 2t\frac{d\bar{u}}{dt} + \bar{u} - \frac{3}{4}\varrho_0(1-t)\bar{u}^3\bar{w}^2 - \frac{t\bar{v}}{1-t} = 0, \\ 2t\frac{d\bar{v}}{dt} + \frac{1-2t}{1-t}\bar{v} - \frac{3\varrho_0}{2\lambda}\bar{u}\bar{w} = 0, \\ 2t\frac{d\bar{w}}{dt} - \frac{\bar{w}(\bar{w}-3t+2)}{1+t} + \frac{\bar{w}^2}{4}\left(\alpha\varrho_0 + 3\varrho_0\bar{u}^2\bar{w} - \frac{2\lambda t\bar{v}^2}{1-t}\right) = 0 \end{cases}$$

und

$$\frac{d \lg \Delta}{dt} = -\frac{3\varrho_0}{8t}(\bar{u}\bar{w})^2. \tag{28}$$

Durch Vergleichung der konstanten Glieder der Potenzentwicklung ergeben sich daraus für $t = 0$ folgende Anfangswerte

$$\bar{u} = \frac{\alpha\varrho_0 - 4}{2\sqrt{3\varrho_0}}, \quad \bar{v} = \frac{\sqrt{3\varrho_0}}{\lambda}, \quad \bar{w} = \frac{4}{\alpha\varrho_0 - 4}.$$

Zu ihnen gehört, wie aus dem oben angeführten Existenzsatz hervorgeht, eine einzige reguläre Lösung des Systems (D) samt einem Δ, das unendlich wird wie $1/\sqrt{t}$ (denn die Potenzentwicklung der rechten Seite von (28) beginnt mit dem Gliede $-1/2t$). Jedem Werte von ϱ_0 entspricht demnach eine am Äquator reguläre Lösung des Problems, und indem man ϱ_0 variiert, erhält man eine Schar von ∞^1 solchen Feldern.

Von ihnen können nur diejenigen in Betracht kommen, die zu Werten

$$\varrho_0 > \frac{4}{a}\left(r_0 > \frac{2}{\sqrt{a}}\right)$$

gehören, da w positiv sein muß; also zu Radien kosmischer Größe! In der *dreidimensionalen* Mannigfaltigkeit aller Lösungen des Gleichungssystems (D) haben wir demnach die *eindimensionale* der am Pol und die *eindimensionale* der am Äquator regulären Felder. Diese beiden Mannigfaltigkeiten werden sich im allgemeinen so wenig „schneiden" wie zwei Gerade im Raum; wohl aber ist zu erwarten, daß es einzelne besondere Werte von λ geben wird, die *Eigenwerte*, für welche ein solcher Schnitt eintritt, d. h. eine Lösung, eine „Eigenfunktion" existiert, die sowohl am Pol wie am Äquator regulär bleibt. Zu einem wirklichen Existenznachweis der Eigenwerte sind die gegenwärtigen Mittel der Analysis kaum ausreichend.

Das mutmaßliche Weltgesetz. In der durch die Einsteinisch aufgefaßte Gravitation erweiterten Mieschen Theorie, wie sie Hilbert dargestellt hat[1]), wird an die Hamiltonsche Funktion W $(= \mathfrak{W}/\sqrt{g})$ nur die Forderung gestellt, daß sie eine Invariante gegenüber Koordinatentransformation ist. Diese Forderung läßt für sie noch einen weiten Spielraum übrig. Durch unser Postulat, daß W außerdem eine Invariante vom Gewichte -2 sein muß gegenüber Abänderung der Eichung, wird der Spielraum stark eingeengt, doch immer noch nicht in solchem Maße, daß dadurch W eindeutig bestimmt wäre. Nehmen wir an, daß W rational aus den Krümmungskomponenten gebildet ist, so bieten sich, soviel ich sehe, nur die folgenden 5 Möglichkeiten dar:

1. die Maxwellsche $l = \frac{1}{4} f_{ik} f^{ik}$;

2. nach dem gleichen Muster kann man aus der Vektorkrümmung bilden: $\frac{1}{4} \mathsf{F}_{ik} \mathsf{F}^{ik}$. Dabei ist die Multiplikation als Zusammensetzung der Matrizen zu deuten. Der Ausdruck ist selber eine Matrix, aber seine Spur L ist ein Skalar vom Gewichte -2:

$$L = \tfrac{1}{4} F^{\alpha}_{\beta ik} F^{\beta ik}_{\alpha}.$$

Ist $^*L$ die analog aus der Richtungskrümmung gebildete Invariante, so gilt $L = {}^*L + l$.

1) D. Hilbert, Nachr. d. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1915. p. 395.

3. Man vertausche in dem Ausdruck von L im zweiten Faktor $F_a^{\beta i k}$ die Indizes β und i miteinander.

4. Aus dem verjüngten Tensor $F_{iak}^{a} = F_{ik}$ entspringt der Skalar $F_{ik}F^{ik}$.

5. Die oben benutzte Invariante F^2.

Die aufgestellte Behauptung meint, daß sich jede Invariante der angegebenen Art aus diesen 5 Größen linear mit numerischen Koeffizienten zusammensetzen läßt.

Das in den vorigen Absätzen durchgeführte Wirkungsprinzip besitzt diese Konstitution: seine Hamiltonsche Funktion war eine lineare Kombination von 1. und 5. Ich glaube, es darf behauptet werden, daß dieses Wirkungsprinzip alles leistet, was die Einsteinsche Theorie bisher geleistet hat, in den tiefer greifenden Fragen der Kosmologie und der Konstitution der Materie aber eine entschiedene Überlegenheit zeigt. Dennoch glaube ich nicht, daß in ihm die in der Wirklichkeit exakt zutreffenden Naturgesetze beschlossen sind. Im Hinblick auf die eigentliche Größennatur der Krümmung erscheinen mir nämlich die Invarianten 3.—5. als künstliche Bildungen neben den beiden natürlichen, den „Hauptinvarianten" 1. und 2. Täuscht mich dieses ästhetische Vertrauen nicht (dem die Vierdimensionalität der Welt recht gibt), so würde also das Weltgesetz so lauten: *Jede außerhalb eines endlichen Gebiets verschwindende virtuelle Änderung der Metrik, für welche* $\delta \int \mathfrak{l}\, dx = 0$, *erfüllt auch die Gleichung* $\delta \int \mathfrak{L}\, dx = 0$. Die Konsequenzen dieses Wirkungsprinzips gedenke ich in einer Fortsetzung dieser Arbeit zu verfolgen.

Die Fruchtbarkeit des neuen Gesichtspunktes der Eichinvarianz hätte sich vor allem am Problem der Materie zu zeigen. Die entscheidenden Folgerungen in dieser Hinsicht verschanzen sich aber noch hinter einem Wall mathematischer Schwierigkeiten, den ich bislang nicht zu durchbrechen vermag.

(Eingegangen 7. Januar 1919.)

2. *Peltierwärme samt thermischer und elektrischer Leitfähigkeit einiger festen metallischen Lösungen;* von *Ernst Sedström.*

Einleitung.

Es ist in der letzten Zeit die Form der Thermokraftkurven jener Legierungen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration zur Diskussion gekommen. Beim Studium der Peltierwärme der vollständigen Mischkristallreihen PdAu, PdAg und PdPt — eben derselben, die vorher von Geibel auf ihre Thermokraft untersucht waren[1]) — ist Dr. Borelius zur Aufstellung folgender Sätze veranlaßt worden.[2])

1. In den untersuchten Mischkristallreihen lassen sich Peltierwärme und Thermokraft (pro Grad Temperaturdifferenz) in ihrer Abhängigkeit von der Atomkonzentration (oder Volumenkonzentration) des einen Komponenten durch Kurven darstellen, die aus nahe geradlinigen Stücken zusammengesetzt sind.

2. Die Schnittpunkte dieser Linien liegen an Stellen, wo die Atomprozente der Komponenten zueinander in einfachen Proportionen stehen.

Bei den CuNi-Legierungen — gemäß den Messungen von Feussner und Lindeck[3]) — kann man sich kaum den Gedanken an Gesetzmäßigkeiten ähnlicher Art von der Hand weisen. Rudolfi hat die Thermokraft einiger AuAg- und AuCu-Legierungen untersucht und zieht aus seinen Resultaten die Folgerung, die entsprechenden Kurven seien in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration kettenförmig.[4]) Diese Messungen scheinen

1) W. Geibel, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 69. p. 38. 1911 u. 70. p. 240. 1911.
2) G. Borelius, Ann. d. Phys. 53. p. 615. 1917.
3) K. Feussner u. S. Lindeck, Abh. d. Reichsanstalt 2. 1895.
4) E. Rudolfi, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 67. p. 65. 1910.

aber zu wenig zu sein, als daß man die Kettenform als eindeutig festgestellt, ansehen darf. Um diese Sache näher zu beleuchten, hat Borelius die Peltierwärme einiger AuAg-Legierungen bei 0° gegen Cu untersucht.[1]) Da die von ihm benutzte Anzahl auch nicht hinreichend zu sein scheinte, habe ich noch einige Legierungen aus demselben Material hergestellt und untersucht. Um die Thermokraftkurven der AuCu und CuNi-Reihen möglichst genau festzustellen, habe ich auch eine große Zahl solcher Legierungen hergestellt. Außerdem habe ich binare Kombinationen der Metalle Au, Ag und Cu mit kleinen Konzentrationen Zn und Cd untersucht, um eine wahrscheinliche Ähnlichkeit dieser Thermokraftkurven zu konstatieren. Über die dabei hervorgegangenen experimentellen Ergebnisse will ich jetzt kurz berichten.

Material.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung meiner Legierungen habe ich benutzt: Au und Ag von der Firma A. B. Nordiska Affineriet, Helsingborg (das Ag in AuAg ist doch von Firma Merck in Darmstadt erhalten), Zu und Cd von Merck, Ni und Cu von Kahlbaum. Die berechneten und abgewogenen Mengen Substanz sind in kleinen Quarzröhrchen von der Firma Grave in Stockholm in einem Heraeusofen geschmolzen, dann gewalzt und im allgemeinen zu c:a 1 mm dicke Drähte ausgezogen. Einige Legierungen der AuCu und CuNi-Reihe wurden ihrer mechanischen Eigenschaften wegen nur gewalzt, wenn möglich zu geometrisch definierbaren Formen. Daher waren viele von diesen nicht zu Leitfähigkeitsmessungen geeignet. Nach der mechanischen Bearbeitung ist das Material mindestens eine halbe Stunde lang in der Nähe seines Schmelzpunktes erhitzt worden, um einen Konzentrationsausgleich möglichst zu befördern. Die Schmelzung ist unter Zusatz von Borax vorgenommen, um allzu starke Oxidationsverluste zu vermeiden. Nachher ist die Schmelze gewogen und ein eventueller Oxidationsverlust dem oxidierbarsten Metalle abgezählt. Bei den AuAg-Legierungen ist kein solcher Verlust beobachtet.

1) G. Borelius, Lunds universitets årsskrift 1918.

Methode.

Die von mir angewandte Methode ist eben diejenige, die Borelius in diesen Annalen vorher beschrieben hat.[1]) Für das Studium dieser Methode verweise ich ganz zu jenen Darstellungen. Ich will hier nur hinzufügen, daß die thermische Leitfähigkeit des Apparats mit der Zeit immer mehr konstant geworden ist, was dem Älteren der metallischen Oberflächen zuzuschreiben ist. Die von mir unmittelbar gemessenen Größen sind also die Peltierwärmen gegen Kupfer bei 0° und 100° in relativem Maße im Verhältnis zur Peltierwärme einer Kombination von in den Apparat eingehenden technischen Kupfer- und Konstantandrähten. Dasselbe Thermopaar ist zwischen 0° und 100° kalibriert und für die Thermokraft als Funktion der Celsius-Temperatur ist folgende Formel gefunden:

$$c = 40{,}25 + 0{,}0969\,t - 0{,}000143\,t^2 \text{ Mikro-Volt/Grad.}$$

Gemäß der Thomsonschen Grundgleichung der Thermoelektrizität bin ich also imstande, die absoluten Thermokräfte gegen Kupfer — in den Tabellen mit e_0 und e_{100} bezeichnet — zu berechnen. Als e_{50} bezeichne ich einfach das aritmetische Mittel zwischen e_{100} und e_0. Weiter ergibt sich die Größe $d\pi/dT$, definiert als $\frac{\pi_{100} - \pi_0}{100}$, wenn ich mit π_0 und π_{100} die Peltierwärmen bei 0° resp. 100° verstehe. Nach dem ersten Hauptsatze berechne ich dann die Thomsonwärme aus der Formel

$$e - \frac{d\pi}{dT} = -(\sigma - \sigma_{Cu}).$$

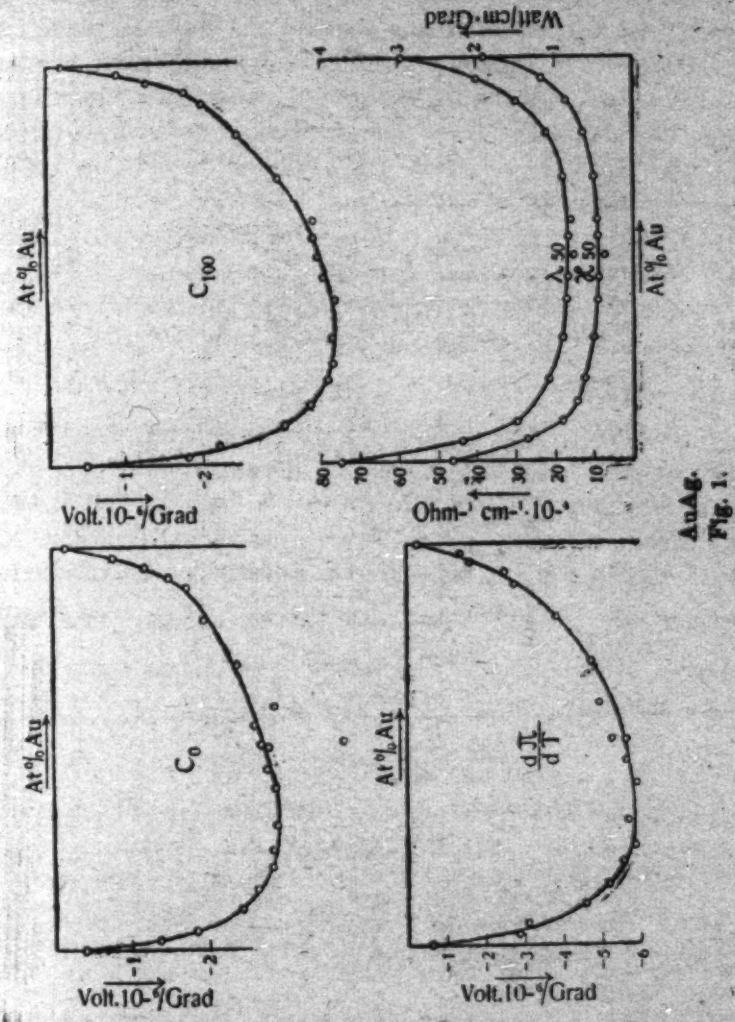
Um absolute Werte für die thermische und die elektrische Leitfähigkeit zu bekommen, habe ich den Apparat mit einem Golddrahte kalibriert und für jenen Golddraht, der ganz besonders rein zu erhalten war, die Messungen von Jäger und Dieselhorst als gültig angenommen.[2])

Resultate.

Die Resultate der Untersuchungen sind in den nachfolgenden Tabellen und Figuren niedergelegt. Die AuAg und AuCu-

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. 52. p. 393. 1917 u. 56. p. 388. 1918.
2) W. Jäger u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh d. Phys.-techn. Reichsanstalt 3. p. 269. 1900.

Reihen geben wahrscheinlich kettenförmige Thermokraftkurven. Einige Knickpunkte habe ich nicht mit Sicherheit nachweisen können. Es ist am schwierigsten gewesen, die AuCu-Legierungen



AuAg.
Fig. 1.

ganz homogen zu bekommen, und erst nach stundenlangen Erhitzungen, habe ich eine kontinuierliche Kurve erhalten können. Nur im Gebiet um 60 At% Cu ist es mir nicht gelungen, einen Wert, der mit der übrigen Kurve übereinstimmt, zu

Tabelle 1.

AuAg.

Atom % Au	Volt · 10^{-6}/Grad					$\frac{\text{Ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}\cdot 10^{-4}}$	$\frac{\text{Watt}}{\text{Grad}\cdot\text{cm}}$	$\frac{\text{Ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}\cdot 10^{-4}}$	$\frac{\text{Watt}}{\text{Grad}\cdot\text{cm}}$
	ε_0	ε_{100}	ε_{50}	$d\pi/dT$	$\sigma - \sigma_{Cu}$	$\varkappa_0$	λ_0	$\varkappa_{100}$	λ_{100}
—	−0,40	−0,47	−0,435	−0,64	−0,21	58,3	3,71	38,9	3,72
2,3	1,39	1,78	1,59	2,85	1,26	—	—	—	—
5,0	1,84	2,17	2,01	3,08	1,07	29,3	2,08	24,2	2,30
9,7	2,43	3,00	2,72	4,58	1,86	19,5	1,42	16,0	1,55
14,5	2,63	3,31	2,97	5,16	2,19	14,7	—	13,5	1,32
20,0	2,81	3,54	3,18	5,51	2,33	12,5	0,91	11,5	1,19
24,1	2,82	3,62	3,22	5,80	2,58	—	—	—	—
30,2	2,87	3,61	3,24	5,64	2,40	10,3	0,81	9,7	0,98
39,7	2,85	3,66	3,26	5,85	2,59	9,1	0,73	8,4	0,95
45,4	2,75	3,54	3,14	5,61	2,47	9,1	0,72	8,5	0,93
50,9 [a]	3,72	4,13	2,93	5,24	1,31	7,2	0,61	7,2	0,89
49,9 [b]	2,78	—	—	—	—	—	—	—	—
50,5 [c]	2,69	3,47	3,08	5,50	2,52	—	—	—	—
55,1	2,60	3,40	3,00	5,59	2,59	8,9	0,73	8,4	0,91
59,9	2,85	3,40	3,13	4,90	1,77	9,1	0,68	8,5	0,93
70,3	2,37	3,00	2,69	4,72	2,03	10,2	0,78	9,6	0,96
81,3	1,96	2,46	2,21	3,81	1,60	13,2	0,96	12,4	1,25
89,3	1,74	2,01	1,88	2,74	0,86	18,1	1,36	15,9	1,61
92,5	1,53	1,80	1,67	2,50	0,83	—	—	—	—
95,1	1,21	1,31	1,26	1,60	0,34	25,1	1,84	22,0	2,14
97,4	0,79	0,95	0,87	1,40	0,53	—	—	—	—
100,0	0,17	0,20	0,185	0,29	0,10	44,0	2,94	32,1	2,95

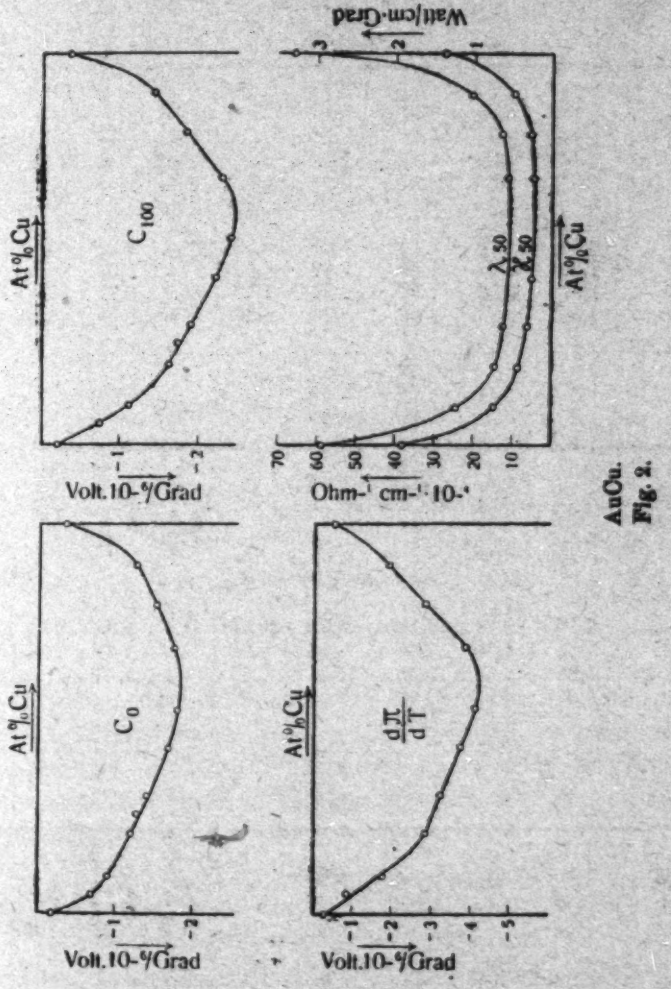
Tabelle 2.

AuCu.

Atom % Cu	Volt · 10^{-6}/Grad					$\frac{\text{Ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}\cdot 10^{-4}}$	$\frac{\text{Watt}}{\text{Grad}\cdot\text{cm}}$	$\frac{\text{Ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}\cdot 10^{-4}}$	$\frac{\text{Watt}}{\text{Grad}\cdot\text{cm}}$
	ε_0	ε_{100}	ε_{50}	$d\pi/dT$	$\sigma - \sigma_{Cu}$	$\varkappa_0$	λ_0	$\varkappa_{100}$	λ_{100}
—	−0,17	−0,20	−0,185	−0,29	−0,105	44,0	2,94	32,1	2,95
5,0	0,69	0,74	0,72	0,86	0,14	—	—	—	—
9,5	0,90	1,13	1,02	1,74	0,721	14,8	1,09	13,4	1,34
20,0	1,19	1,64	1,42	2,88	1,46	8,5	0,67	8,2	0,79
25,4	1,28	1,74	1,51	2,97	1,46	—	—	—	—
30,2	1,40	1,89	1,65	3,22	1,57	6,3	0,56	5,9	0,68
40,5	1,57	—	—	—	—	—	—	—	—
42,4	1,67	2,24	1,96	3,78	1,82	5,3	—	5,0	—
52,5	1,78	2,41	2,10	4,13	2,03	—	—	—	—
68,1	1,74	2,32	2,03	3,90	1,87	5,0	0,55	4,6	0,59
79,3	1,51	1,86	1,69	2,82	1,13	5,7	0,64	5,5	0,66
89,6	1,26	1,45	1,36	1,94	0,58	10,7	0,91	9,1	1,14
100,0	0,33	0,37	0,35	0,50	0,15	32,1	3,27	22,8	3,29

erhalten. Ich habe auch harte AuCu-Drähte gemessen; sie gaben aber keine kontinuierliche Kurve.

Hinsichtlich der CuNi-Reihe scheinen die Resultate



AuCu.
Fig. 2.

beim ersten Anblick zum Teil etwas verwirrt zu sein. Auffallend ist, daß die Lage der nickelreichsten Legierungen mit der Feussner und Lindecks ganz übereinstimmt. Wenn ich außerdem hinzufüge, daß ich noch einen Punkt in der Nähe

von 90 Proz. Ni auf der niedrigsten Kurve gefunden habe, und daß 78 Proz. Ni ursprünglich auf derselben Kurve lag, so glaube ich wenigstens bei 0° gute Gründe dafür zu haben, die beiden

Tabelle 3.

AuCd.

Atom % Cd	Volt · 10^{-6}/Grad					$\frac{\text{Ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-4}}$	$\frac{\text{Watt}}{\text{Grad} \cdot \text{cm}}$	$\frac{\text{Ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-4}}$	$\frac{\text{Watt}}{\text{Grad} \cdot \text{cm}}$
	e_0	e_{100}	e_{50}	$d\pi/dT$	$\sigma - \sigma_{cu}$	$\varkappa_0$	λ_0	$\varkappa_{100}$	λ_{100}
—	−0,17	−0,20	−0,185	−0,29	−0,105	44,0	2,94	32,1	2,95
5,4	1,52	1,71	1,62	2,23	0,61	17,4	1,23	16,8	1,48
8,7	1,81	2,32	1,99	3,72	1,73	12,9	0,95	12,8	1,17
17,2	2,39	2,87	2,63	4,16	1,53	8,9	0,72	8,2	0,80

Tabelle 4.

AuZn.

Atom % Zn	Volt · 10^{-6}/Grad					$\frac{\text{Ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-4}}$	$\frac{\text{Watt}}{\text{Grad} \cdot \text{cm}}$	$\frac{\text{Ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-4}}$	$\frac{\text{Watt}}{\text{Grad} \cdot \text{cm}}$
	e_0	e_{100}	e_{50}	$d\pi/dT$	$\sigma - \sigma_{cu}$	$\varkappa_0$	λ_0	$\varkappa_{100}$	λ_{100}
—	−0,17	−0,20	−0,185	−0,29	−0,105	44,0	2,94	32,1	2,95
4,9	1,85	1,86	1,85	1,88	0,02	15,6	1,17	14,4	1,33
10,1	2,25	2,78	2,52	4,21	1,69	8,5	0,67	8,6	0,81
18,3	+0,33	+0,91	+0,62	+2,47	+1,07	—	-	—	—

Tabelle 5.

AgCd.

Atom % Zn	Volt · 10^{-6}/Grad					$\frac{\text{Ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-4}}$	$\frac{\text{Watt}}{\text{Grad} \cdot \text{cm}}$	$\frac{\text{Ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-4}}$	$\frac{\text{Watt}}{\text{Grad} \cdot \text{cm}}$
	e_0	e_{100}	e_{50}	$d\pi/dT$	$\sigma = \sigma_{cd}$	$\varkappa_0$	λ_0	$\varkappa_{100}$	λ_{100}
—	−0,31	−0,27	−0,29	−0,16	+0,18	57,0	3,96	41,3	3,95
4,0	1,32	1,55	1,44	2,19	−0,75	29,3	2,03	24,2	2,19
8,8	1,42	1,72	1,57	2,54	0,97	21,0	1,52	19,2	1,74
11,9	1,41	1,71	1,56	2,51	0,95	19,2	1,41	18,0	1,66
16,3	1,42	1,80	1,61	2,84	1,23	17,1	1,36	14,9	1,59
25,7	1,23	1,52	1,38	2,32	0,94	—	—	—	—
26,7	1,21	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 6.

AgZn.

Atom % Cd	Volt · 10^{-6}/Grad					$\frac{\text{Ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}\cdot 10^{-4}}$	$\frac{\text{Watt}}{\text{Grad}\cdot\text{cm}}$	$\frac{\text{Ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}\cdot 10^{-4}}$	$\frac{\text{Watt}}{\text{Grad}\cdot\text{cm}}$
	e_0	e_{100}	e_{50}	$d\pi/dT$	$\sigma-\sigma_{cu}$	$\varkappa_0$	λ_0	$\varkappa_{100}$	λ_{100}
—	−0,31	−0,27	−0,29	−0,16	+0,13	57,0	3,96	41,3	3,95
5,7	1,48	1,84	1,68	2,84	−1,16	21,4	1,56	19,5	1,85
11,6	1,71	2,09	1,90	3,10	1,20	13,5	1,00	13,0	1,27
19,9	1,75	2,19	1,98	3,41	1,43	9,3	0,76	9,2	0,93
27,7	1,77	2,14	1,96	3,12	1,16	8,4	0,70	8,2	0,89

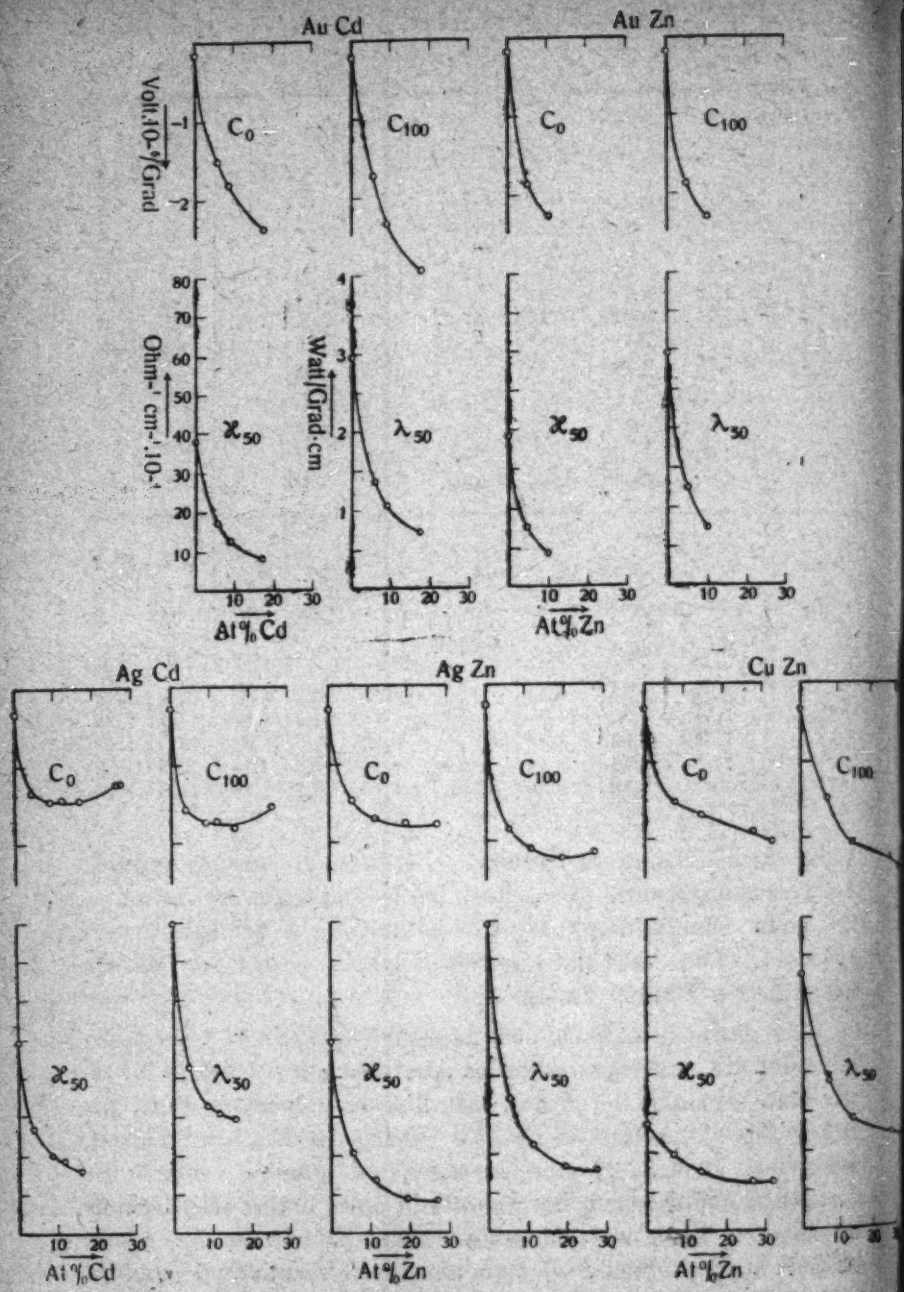
Tabelle 7.

CuZn.

Atom % Zu	Volt · 10^{-6}/Grad					$\frac{\text{Ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}\cdot 10^{-4}}$	$\frac{\text{Watt}}{\text{Grad}\cdot\text{cm}}$	$\frac{\text{Ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}\cdot 10^{-4}}$	$\frac{\text{Watt}}{\text{Grad}\cdot\text{cm}}$
	e_0	e_{100}	e_{50}	$d\pi/dT$	$\sigma-\sigma_{cu}$	$\varkappa_0$	λ_0	$\varkappa_{100}$	λ_{100}
—	−0,33	−0,37	−0,35	−0,50	−0,15	32,1	3,27	22,8	3,29
7,1	1,51	1,50	1,50	1,50	± —	22,8	1,80	17,7	1,99
14,0	1,68	2,08	1,88	3,15	−0,27	16,3	1,34	14,2	1,49
27,8	1,90	2,28	2,09	3,29	1,20	13,1	1,14	12,5	1,30
32,4	2,03	2,38	2,20	3,33	1,13	12,6	1,08	11,9	1,25

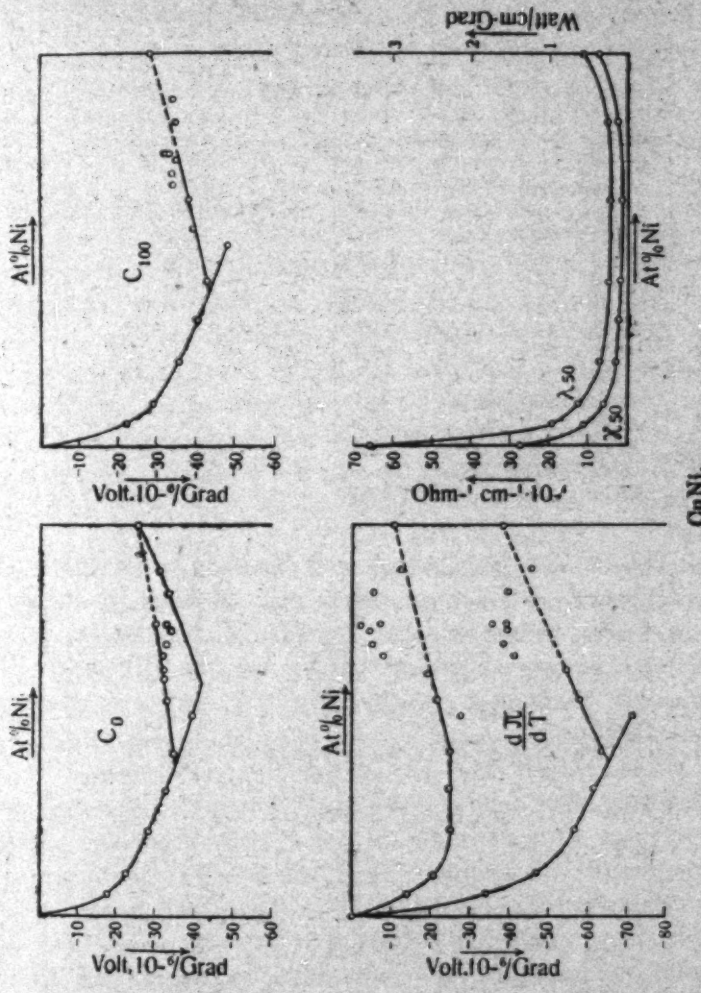
gezeichneten Linien im Gebiet > 40 Proz. Ni als Grenzlinien der Thermokraftwerte anzusehen. Die Bedingungen zur Annahme des einen oder anderen Wertes, ist mir nicht gelungen nachzuweisen. Die Abkühlungsgeschwindigkeit scheint von keinem wesentlichen Einfluß zu sein.

Es dürfte also nach dem Angeführten nicht zu verleugnen sein, daß die „thermoelektrische Analyse" ein schärferes Mittel zur Untersuchung der festen metallischen Lösungen sind, als zum Beispiel die elektrische oder die thermische Leitfähigkeit. Besonders einfache thermo elektrische Diagramme scheinen die binaren Kombinationen der Metalle in einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne zu sein, während die Kombinationen zweier Metalle aus verschiedenen, wenn auch nahe verwandten Gruppen mehr verwickelte Diagramme ergeben. Die thermische Analyse,


Au Cd
Au Zn
Volt.10-6/Grad
C0
C100
Ohm-1 cm-1.10-4
Watt/Grad·cm
ϰ50
λ50
At % Cd
At % Zn
Ag Cd
Ag Zn
Cu Zn

AuCd. Fig. 3.

die im Laufe kurzer Zeit in einer so verdienstvollen Weise von Prof. Tammann und seinen Schülern entwickelt worden ist, gibt uns keine Auskunft über eine verschiedenartige innere Struktur der Mischkristalle.



CuNi.
Fig. 4.

Beim Abschluß dieser Arbeit, die ganz im physikalischen Institut der Universität Lund während des Jahres 1918 ausgeführt wurde, ergreife ich zuletzt die Gelegenheit, meinem Freunde, Herrn Privatdozenten Dr. G. Borelius, der mich in

Tabelle 8.

CuNi.

Atom % Ni	Volt · 10^{-6}/Grad					$\frac{\text{Ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-4}}$	$\frac{\text{Watt}}{\text{Grad} \cdot \text{cm}}$	$\frac{\text{Ohm}^{-1}}{\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-4}}$	$\frac{\text{Watt}}{\text{Grad} \cdot \text{cm}}$
	e_0	e_{100}	e_{20}	dn/dT	$\sigma - \sigma_{cu}$	$\varkappa_0$	λ_0	$\varkappa_{100}$	λ_{100}
—	− 0,33	− 0,37	− 0,35	− 0,35	− 0,15	32,1	3,27	22,8	3,29
5,4	17,67	22,22	20,0	34,63	14,6	11,9	0,87	10,6	1,04
10,8	22,42	29,11	25,8	47,38	21,6	6,2	0,52	6,1	0,76
21.4	28,11	35,84	32,0	56,96	25,0	3,5	0,31	3,3	0,41
32,1	32,93	40,64	36,8	61,70	24,9	2,3	—	2,3	—
41,9	35,10	42,84	39,0	63,97	25,0	2,0	0,20	2,0	0,26
50,9	39,41	48,07	43,8	71,70	27,9	—	—	—	—
55,1	33,17	39,92	36,6	58,38	21,8	—	—	—	—
60,4	32,60	—	—	—	—	—	—	—	—
62,8	32,56	38,51	35,6	54,90	19,3	1,7	0,22	1,5	0,26
66,4	32,12	34,59	33,4	41,30	7,9	—	—	—	—
69,6	32,76	34,34	33,6	38,65	5,1	—	—	—	—
73,0	34,02	35,50	34,8	39,52	4,7	—	—	—	—
74,5	33,01	33,72	33,4	35,78	2,4	—	—	—	—
74,7	30,48	32,79	31,6	39,22	7,6	—	—	—	—
82,8	33,65	35,31	34,5	39,82	5,3	2,7	0,26	2,0	0,26
88,3	31,08	34,92	33,0	45,46	12,5	—	—	—	—
100,0	25,56	28,96	27,3	38,21	10,9	8,5	0,59	5,9	0,57

diesem Gebiet der physikalischen Forschung eingeleitet hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Meinem Institutsdirektor, Herrn stellvertretenden Prof. Dr. M. Siegbahn, danke ich für sein Entgegenkommen, daß er mir die Hilfsmittel des Instituts zur Verfügung gestellt hat.

Lund, Phys. Inst. d. Univ., Februar 1919.

(Eingegangen 14. Februar 1919.)

3. *Über die Abhängigkeit des Widerstandes reiner Metalle von der Temperatur;* *von L. Holborn.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes, den wir kurz als Widerstandskoeffizienten bezeichnen wollen, wächst bei den Metallen mit dem Reinheitsgrade und erreicht mit der größten Reinheit einen Höchstwert. Hierfür spricht nicht allein, daß der Widerstandskoeffizient eines reinen Metalls durch einen fremden Zusatz herabgesetzt wird und daß die Legierungen durchweg kleinere Koeffizienten aufweisen als ihre Komponenten, sondern es zeigt sich auch, daß die Werte, die man für die Widerstandskoeffizienten reiner Metalle gefunden hat, im Laufe der Zeit mit der Ausbildung der chemischen Verfahren für die Reindarstellung im allgemeinen ständig zugenommen haben. Diese Erscheinung tritt auch noch in der Tab. 1 hervor, obwohl sie nur solche Beobachtungen des mittleren Widerstandskoeffizienten $\alpha_{0,100}$ zwischen 0 und 100° enthält, die in jüngerer Zeit an ausgesucht reinen Stoffen angestellt worden sind. Die Zahlen beziehen sich meistens auf gezogenes Material, für welches von Bedeutung ist, ob es im harten oder im weichen (ausgeglühtem) Zustande untersucht wurde. Nicht überall liegen hierüber Angaben vor.

Die erste Spalte der Tab. 1 enthält die Ergebnisse von Dewar und Fleming, die an weichem Material beobachtet wurden. Bosonders hervorzuheben ist, daß das untersuchte Eisen und auch das Nickel sehr rein waren. Die Zahlen von Holborn und Day betreffen Metalle, die bis zu hohen Temperaturen auf ihre Thermokraft beobachtet wurden und deshalb auch weich waren. Das Iridium bestand aus gewalztem Draht, der von der Firma Heraeus aus von ihr gereinigtem Metall hergestellt war. Auf dieselbe Weise hatte die Firma die

Rhodiumprobe bearbeitet, die im chemischen Laboratorium der Reichsanstalt gereinigt worden war. Zu den veröffentlichten

Tabelle 1.

Mittlerer Widerstandskoeffizient $\alpha_{0,100} \cdot 10^3$ reiner Metalle.

Metall	Dewar u. Fleming[1] 1893	Holborn u. Day[2] 1899	Jaeger u. Diesselhorst[3] 1900	Niccolai[4] 1908	Verschiedene Beobachter	Bridgman[12] 1917	Holborn 1919
Ag	400	405	400	393	—	407	410
Al	423	—	—	474	—	434	426
Au	377	397	368	382	400[5]	397	398
Bi	—	—	454	—	458[6]	438	446
Cd	419	—	425	—	—	424	424
Co	—	—	—	—	—	366	—
Cu	428	—	428	426	431[7]	429	433
Fe	625	—	—	557	—	621	657
In	—	—	—	—	474[8]	406	—
Ir	—	394	411	—	—	—	(393)
Mg	381	—	—	372	410[9]	390	—
Mo	—	—	—	—	—	434	435
Ni	620	—	—	688	—	487	(521)
Pb	411	—	428	406	422[7]	421	422
Pd	354	377	368	—	—	318	377
Pt	367	388	384	—	392[7]	387	392
Rh	—	446	421	—	—	—	443
Sb	—	—	—	—	—	473	—
Sn	440	—	465	—	465[9]	447	—
Ta	—	—	—	—	350[10]	297	347
Tl	398	—	—	—	478[11]	517	—
W	—	—	—	—	453[10]	322	464
Zn	406	—	402	—	—	416	417

1) J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. **36**. p. 271. 1893; J. A. Fleming, Proc. R. Soc. **66**. p. 50. 1900.

2) L. Holborn u. A. Day, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1899. p. 691.

3) W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**. p. 269. 1900.

4) G. Niccolai, Phys. Zeitschr. 1908. p. 367.

5) W. Meißner, Ann. d. Phys. **47**. p. 1001. 1915.

6) Ph. Lenard, Wied. Ann. **39**. p. 619. 1900.

7) F. Henning, Zeitschr. f. Instr. 1914. p. 116.

8) Th. Erhard, Wied. Ann. **14**. p. 504. 1881.

9) N. J. Stepanow, Zeitschr. f. anorg. Chem. **78**. p. 1. 1912.

10) M. Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. 1910. p. 301.

11) N. Kurnakow u. S. Zemczuzny, Zeitschr. f. anorg. Chem. **64**. p. 156. 1909.

12) P. W. Bridgman, Proc. Nat. Acad. of Sc. **3**. p. 10. 1917.

Werten von Jaeger und Diesselhorst, die in der dritten Spalte aufgeführt werden, sind noch die Ergebnisse für Iridium und Rhodium hinzugefügt, die an dicken, von Heraeus gegossenen Stäben nachträglich gewonnen wurden. Das Iridium dieser Beobachter scheint noch reiner als das in der zweiten Spalte aufgeführte zu sein, während es sich mit den Rhodiumproben umgekehrt verhält. Streng genommen entsprechen die Zahlen der dritten Spalte nicht den mittleren Widerstandskoeffizienten $\alpha_{0,100}$, sondern dem Ausdrucke $(R_{100} - R_{18})/82\,R_0$, wo R_{100} den Widerstand bei 100°, R_{18} den bei 18° und R_0 den bei 0° bezeichnet. Die unedlen Metalle stammten von der Firma C. A. F. Kahlbaum, von der auch Niccolai, dessen Ergebnisse in der vierten Spalte enthalten sind, seine Proben bezogen hat. Außer bei 0 und 100° liegen von diesem Beobachter noch Zahlen bis zu + 400° und − 189° vor. Die fünfte Spalte umfaßt die Arbeit verschiedener Forscher, bei denen auf den einzelnen nur wenige Metalle entfallen; auf die Reinheit der Proben ist jedoch hier ebenso wie bei den übrigen großer Wert gelegt. Von der großen Reihe Bridgmans in der sechsten Spalte stammten Zinn, Kadmium und Zink von Kahlbaum, Thallium und Wismut wurden auf elektrolytischem Wege gereinigt; bei Blei, Silber, Gold, Kupfer, Eisen und Platin war besonders hohe Reinheit angestrebt, während alle übrigen mit Ausnahme des reinen Aluminiums nur die Beschaffenheit guter Handelsmarken besaßen. Unsere Beobachtungen, welche in der siebenten Spalte enthalten sind, beziehen sich vornehmlich auf solche Metalle, die im chemischen Laboratorium der Reichsanstalt unter der Leitung des Herrn F. Mylius[1]) in großer Reinheit dargestellt worden sind. Der Vollständigkeit halber haben wir daneben noch einige andere Proben teils von reinen, teils von wenig verunreinigten Metallen untersucht.

In neuerer Zeit sind vielfach Widerstandsmessungen an reinen Metallen bei tiefen Temperaturen ausgeführt. Doch wurden diese Untersuchungen meistens nicht oberhalb 0° fortgesetzt. Um einen besseren Überblick über das ganze Gebiet

1) F. Mylius, Zeitschr. f. anorg. Chem. 74. p. 407. 1912 u. Zeitschr. f. Elektrochem. 1917. p. 152.

zu gewinnen, habe ich die Proben in hoher und in tiefer Temperatur untersucht, wobei sich auch herausstellen muß, wieweit der zwischen 0 und 100° bestimmte Widerstandskoeffizient für den Verlauf der Widerstandskurve in den tieferen und höheren Temperaturgebieten maßgebend ist.

Deshalb wurden außer bei 0 und 100° noch Widerstandsmessungen bei 200, 300, 400, 500° angestellt und nach unten hin zunächst auf Bestimmungen bei — 78° und — 192° ausgedehnt. Die Temperatur von 200° wurde durch siedendes Methylbenzoat hergestellt, die höheren durch ein elektrisch geheiztes Salpeterbad. Unter 0° dienten ein Gemisch von Alkohol und fester Kohlensäure, sowie flüssige Luft als Temperaturbäder. Die Metallproben kamen in Form von Drähten zur Verwendung, die blank auf Rahmen aus Glimmer oder Hartporzellan in derselben Weise gewickelt waren, wie es für die Herstellung der Platinwiderstandsthermometer geschieht. Ebenso wie bei diesen bargen die 50 cm langen Schutzrohre aus Glas oder Porzellan noch die vier Zuleitungen, die aus Kupfer- oder Silberdraht bestanden und zu einem mit vier Klemmen versehenen Kopf aus Hartgummi führten, welcher auf das Schutzrohr gekittet war. Die oxydirbaren Widerstände befanden sich im Vakuum. Beobachtet wurde mit einem Kompensationsapparat, mit dem auch die Platinthermometer Nr. 82 und Nr. 104 gemessen wurden, die zur Temperaturbestimmung dienten.

Hart gezogene Drähte erfahren durch die Erwärmung auf höhere Temperatur eine Abnahme des Widerstandes R_0 und eine Zunahme des Temperaturkoeffizienten $\alpha_{0,100}$.[1]) Bei den Metallen mit nicht sehr hohem Schmelzpunkt kehren diese Änderungen jedoch schon um, ehe die Anlaßtemperatur 500° überschreitet: der Wert R_0 nimmt dann wieder zu, während die Größe $\alpha_{0,100}$ abnimmt. Hierbei wird vorausgesetzt, daß man jede Anlaßtemperatur so lange einwirken läßt, daß eine Verlängerung der Erwärmung keine Änderung mehr hervorbringt. Es genügt hierfür meistens eine Dauer von einigen Stunden. Die Widerstände, welche ursprünglich aus hartem Draht gewickelt waren, wurden später auf bestimmte Tempe-

1) Vgl. z. B. Credner, Zeitschr. f. phys. Chem. 82. p. 457. 1913.

raturen angelassen und dann von neuem gemessen, wobei natürlich die Anlaßtemperatur der Beobachtung eine obere Grenze setzte. Bei dem einzelnen Metall ist Näheres über diese Behandlung angegeben. Das Gesetz, wonach bei der Gefügeänderung eines Leiters, das Produkt $R_0 \alpha_{0,100}$ konstant bleiben soll, trifft bei unserer Untersuchung nur in roher Annäherung zu.

Die Beobachtungen der weniger reinen Proben geben immerhin einen Anhalt über den Temperaturverlauf der Widerstandskurve, und wo zugleich Beobachtungen an ganz reinen Stücken möglich waren, erhält man ein Urteil über den Einfluß der Verunreinigung. Bei dem Ausziehen der untersuchten Metalle auf die erforderliche Drahtstärke von 0,2 bis 0,3 mm, welche wir in den meisten Fällen der Firma W. C. Heraeus verdanken, wurde jede Verunreinigung der Proben vermieden.

Beobachtungen.

Eisen. Es wurden zwei Eisenproben untersucht, die beide sehr rein zu sein scheinen. Die erste war ein Draht von 0,2 mm Stärke aus Elektrolyteisen, das Dr. Rhon bei der Firma W. C. Heraeus im Vakuum geschmolzen hatte. Davon wurden die beiden Widerstände Fe I$_1$ und Fe I$_2$ hergestellt. Die zweite Probe bestand aus Nitrateisen, das die Firma C. A. F. Kahlbaum im Jahre 1908 aus Eisennitrat gewonnen hatte. Ein Stück von einem damals gelieferten Draht von 5 mm Durchmesser wurde jetzt auf 0,2 mm ausgezogen und daraus der Widerstand Fe II hergestellt. Nach der chemischen Analyse, die früher in der Reichsanstalt von dem Nitrateisen gemacht wurde[1]), enthält dieses 0,001 Proz. Mangan, 0,004 Proz. Kupfer und 0,004 Proz. Nickel und Kobalt, sowie Spuren von Kohlenstoff, Silizium und Sauerstoff. Im folgenden sind die Beobachtungen der zeitlichen Reihenfolge nach aufgeführt; der Wert R_0 folgt stets auf den Wert R_t/R_0 derselben Reihe und ist in Ohm ausgedrückt. Der Widerstand Fe I$_1$ wurde vor der Untersuchung einige Minuten auf 500° erwärmt, während Fe I$_2$ vorher drei Stunden lang auf 300° und Fe II ebenso lange auf 380° gehalten wurden.

1) Tätigkeitsbericht der Reichsanstalt, Zeitschr. f. Instr. 1909. p. 191.

Fe I_1			Fe I_2			Fe II		
t	R/R_0	R_0	t	R/R_0	R_0	t	R/R_0	R_0
+ 100,0°	1,6389	2,7414	+ 100,0°	1,6387	2,6593	+ 100,0°	1,6475	4,6021
− 192,5	0,0982	—	20,0	1,1168	—	− 192,7	0,0848	—
− 78,4	0,5828	2,7392	− 192,2	0,0990	—	− 78,1	0,5786	—
+ 308,6	3,5843	—	+ 100,0	1,6387	2,6593	− 299,4	3,4672	4,6162
199,1	2,4643	2,7130	− 78,3	0,5838	—	+ 100,0	1,6476	—
100,0	1,6572	—	+ 199,4	2,4365	2,6601	—	—	—
409,5	4,7766	—	+ 307,7	3,5299	2,6597	—	—	—
100,0	1,6429	2,7556	398,3	4,6318	2,6546	—	—	—
20,0	1,1176	—	497,6	6,0259	2,6635	—	—	—
511,2	6,2070	2,8063	100,0	1,6383	—	—	—	—
100,0	1,6351	—	− 78,2	0,7829	—	—	—	—
− 192,7	0,0999	—	—	—	—	—	—	—

Die beiden Eisenproben unterscheiden sich nicht viel in ihrem elektrischen Widerstande, und die kleinen Unterschiede fallen in die Grenze der Änderung, die durch die Verschiedenheit der Vorbehandlung hervorgebracht werden. Der absolute Widerstand scheint durch Anlassen auf 300 bis 400° das Minimum zu erreichen. Bei − 192° besitzt das reine Eisen von allen untersuchten Metallen das kleinste Widerstandsverhältnis.

Das Nitrateisen Kahlbaums hat auch Alf. R. Meier[1]) auf seine Leitfähigkeit zwischen 0 und 1000° untersucht. Er findet für R_{100}/R_0 den Wert 1,820 und entsprechend ebenso für die höheren Temperaturen viel größere Zahlen als die uns vorliegende Probe ergeben hat. Das von Meier gemessene Elektrolyteisen stimmt dagegen mit dem unsrigen nahe überein.

Nickel. Von Nickel stand nur eine gewöhnliche Handelsware zur Verfügung, die jedoch für den Temperaturgang einen Anhalt geben kann. Der Draht war 0,5 mm dick und besaß silberne Zuleitungen. Die Beobachtung ergab, nachdem der Widerstand anfangs längere Zeit auf 500° gehalten war, die Werte der folgenden Zusammenstellung.

Der bei 500° angelassene Widerstand hat während der Beobachtungszeit einen nur wenig veränderlichen Nullwert aufgewiesen, eine Eigenschaft, die das Nickel für Widerstandsthermometer sehr geeignet erscheinen läßt. Störend ist bei

1) Alf. R. Meier, Ing.-Diss. Greifswald 1911 u. Verh. d. D. Phys. Ges. 1911, p. 680.

t	R/R_0	R_0
+ 100,0°	1,5210	—
199,5	2,1739	1,3676
− 192,2	0,2979	—
− 78,2	0,6692	1,3686
+ 305,5	3,0883	1,3689
400,9	4,0856	—
498,2	4,5146	1,3681
304,4	3,0856	1,3680
404,4	4,1049	—
496,0	4,5086	1,3678

dem Gebrauch solcher Thermometer oberhalb 300° die starke Änderung des Widerstandskoeffizienten.

Wolfram. Es kamen zwei Proben zur Untersuchung. Die eine W I bestand aus einem Draht von 0,1 mm Durchmesser, der aus der Glühlampenfabrik von Siemens & Halske stammte. Er war längere Zeit im Vakuum einer Glühlampe geglüht, um möglichst alle Unreinigkeiten zu entfernen, die wegen des hohen Schmelzpunktes des Wolframs früher als dieses Metall verdampfen müssen. Weil die Anordnung auf einem isolierenden Rahmen wegen der kristallinischen Beschaffenheit des Drahtes nicht zum Ziele führte, wurde er durch mehrere zu einem Bündel vereinigter dünner Porzellankapillaren hin- und hergezogen. Schwierigkeiten bereitete die Verbindung mit den Zuleitungen bei der Erwärmung; es wurde zuletzt mit Silber gelötet unter Zwischenschaltung kurzer, dünner Platindrähte. Ein zweiter Widerstand W II bestand aus kristallischem Wolframdraht der Firma Pintsch. Entsprechend seinem Gehalt an Thorium besitzt er einen kleineren Widerstandskoeffizienten. Es wurden die folgenden Werte beobachtet:

W I			W II		
t	R/R_0	R_0	t	R/R_0	R_0
+ 100,0°	1,4645	4,4929	+ 100,0°	1,4048	3,6084
+ 100,0	1,4645	4,4929	+ 100,0	1,4048	3,6084
− 192,8	0,1529	—	− 192,8	0,2427	—
− 78,3$_5$	0,6509	—	− 78,3$_5$	0,6927	—
+ 199,2	1,9533	4,4926	+ 199,2	1,8294	3,6053
308,4	2,5247	4,4922	308,4	2,3095	3,6267
398,8	3,0190	4,4915	—	—	—
− 192,1	0,1554	—	—	—	—
+ 100,0	1,4646	—	—	—	—

Der Widerstand W I hat sich sehr gut gehalten, während W II eine größere Veränderlichkeit zeigte, was jedoch an der Verbindung der Zuleitungen liegt. Diese versagte vollständig bei der Erhitzung auf 400°.

Wismut. Für Wismut standen uns Proben zur Verfügung, die in der Reichsanstalt besonders gereinigt waren.[1]) Sie wurden von der Firma Hartmann & Braun bei der Temperatur von 265° zu Draht von 0,2 mm Durchmesser gepreßt. Stücke von 10 cm Länge dieses Drahtes, deren Enden ohne Lot mit Silberzuleitungen verschmolzen waren, bildeten die zu messenden Widerstände, die in dünnen Glaskapillaren lagerten, die ihrerseits wieder nebst den Zuleitungen von ausgepumpten weiteren Rohren umgeben waren. Als Beispiel für mehrere gemessene Widerstände, die sich nicht wesentlich unterschieden, mögen die beiden folgenden dienen:

t	R/R_0	R_0	t	R/R_0	R_0
+ 100,0°	1,4432	6,1565	+ 100,0°	1,4425	5,7789
200	—	6,1423	− 190,5	0,3609	5,7793
100,0	1,4456	—	− 191,9	0,3561	5,7792
200,1	2,0716	—	+ 100,0	1,4391	—
100,0	1,4449	6,1506	+ 100,0	1,4397	5,7769
—	—	—	− 78,2	0,7118	—
—	—	—	+ 100,0	1,4390	5,7773

Zwischen den beiden ersten Messungen bei 100° wurde der erste Widerstand sechs Stunden auf 200° erwärmt, während dies bei dem zweiten vor der ersten Messung geschah. Die hierdurch bewirkten Änderungen: Abnahme des Widerstandes und Zunahme seines Temperaturkoeffizienten stehen in vollkommener Übereinstimmung mit dem Verhalten anderer Metalle. Ein Umwandlungspunkt, dessen Bestehen Cohen und Moesveld[2]) bei 75° aus der Änderung der Dichte geschlossen haben, läßt sich durch den Verlauf des Widerstandes nicht bestätigen. Wir stimmen dem Urteil Righis und van Aubels bei, daß die bedeutenden Änderungen der Leitfähigkeit, welche Matthiesen und von Bose nach der Erwärmung des Wismuts

1) F. Mylius u. E. Groschuff, Zeitschr. f. anorg. Chem. 96. p. 237. 1916.

2) E. Cohen u. A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. phys. Chem. 85. p. 419. 1913.

auf 100° beobachtet haben, nur bei verunreinigtem Metall auftreten.

Rhodium. Der Rhodiumdraht war etwa 1 mm stark, hatte aber unregelmäßige Gestalt, da ihn die Firma Heraeus wegen seiner Sprödigkeit gewalzt hatte. Er stammte von derselben Probe, die ich früher in Gemeinschaft mit Day auf ihre Thermokraft untersucht hatte und die im chemischen Laboratorium der Reichsanstalt in großer Reinheit hergestellt war. Das Metall, das Jaeger und Diesselhorst später in Form eines dicken gegossenen Stabes vorlag, scheint nicht ganz so rein gewesen zu sein.

Da der Draht wenig biegsam war, so wurde er in 10 cm lange Stücke zerlegt, die mit Porzellankapillaren überzogen und an ihren Enden aneinandergeschweißt im Zickzack zu einem Bündel zusammengefaßt werden konnten.

Das Metall eines zweiten Widerstandes Rh II, der aus einem 0,1 cm starken Blech geschnitten und zwischen Glimmerplättchen angeordnet wurde, erwies sich wenig rein. Beobachtet wurde:

Rh I			Rh II		
t	R/R_0	R_0	t	R/R_0	R_0
+ 100,0°	1,4428	0,049126	+ 100,0°	1,2888	0,57666
− 191,9	0,1625	—	100,0	1,2854	0,57034
− 78,4	0,6580	0,049129	306,3	1,9005	—
+ 309,2$_5$	2,4273	—	200,0	1,5784	—
199,1	1,8985	0,049137	396,0	2,1820	—
406,1	2,9184	—	494,9	2,5017	0,57063
408,1	2,9293	0,049133	− 191,6	0,4472	—
509,3	3,4637	—	—	—	—
510,7	3,4710	0,049150	—	—	—

Der Widerstand Rh I wurde vor der ersten und Rh II nach der ersten Beobachtung bei 600° und 500° längere Zeit geglüht.

Molybdän. Es wurden zwei Proben untersucht, von denen Drähte von 0,25 mm Durchmesser auf Glimmerrahmen gewickelt in evakuierten Glasröhren eingeschlossen worden waren. Durch Oxydierung der ersten weniger reinen Probe entstand bei der Erhitzung auf 500° an der Innenseite der Glashülle ein weißer Beschlag, während der zweite Widerstand, dessen Draht

wir der Deutschen Gasglühlicht-Gesellschaft verdanken, unverändert blieb.

Mo I			Mo II		
t	R/R_0	R_0	t	R/R_0	R_0
+ 100,0°	1,3912	6,8824	+ 100,0°	1,4274	1,5214
500	—	6,9625	500	—	1,4951
100,0	1,4100	—	100,0	1,4348	—
199,8	1,8323	6,9633	199,0	1,8801	—
308,2	2,3068	—	100,0	1,4350	1,4951
− 192,2	0,2359	—	− 192,5	0,1911	—
− 78,4	0,6839	6,9634	− 78,2	0,6660	—
+ 398,3	2,7085	6,9641	+ 300,0	2,3486	—
497,6	3,1583	7,0191	100,0	1,4350	1,4951
100,0	1,4101	—	404,7	2,8489	1,4981

Kupfer. Es kam derselbe Draht zur Untersuchung, den Henning[1]) früher bei tiefer Temperatur gemessen hat. Beobachtet wurden zwei auf Glimmerrahmen gewickelte Widerstände Cu_1 und Cu_2 von 0,1 mm Drahtstärke:

Cu_1			Cu_2		
t	R/R_0	R_0	t	R/R_0	R_0
+ 500 °	—	3,9292	+ 100,0°	1,4080	3,5710
100,0	1,4313	3,9292	200	—	3,4687
199,9	1,8653	—	100,0	1,4201	—
306,0	2,3344	—	380	—	3,2593
399,3	2,7566	3,9369	100,0	1,4331	—
498,2	3,2172	4,0471	200,1	1,8661	3,2597
− 191,6	0,1521	—	− 192,1	0,1473	3,2593
− 78,4	0,6584	4,0570	− 78,3	0,6590	—
+ 100,0	1,4312	4,0571	+ 306,1	2,3354	3,2604

Die Abnahme des Widerstandes Cu_1 durch längeres Erhitzen auf 500° beruht zum größten Teil auf einer geringen Oxydation des Drahtes, die durch Luftspuren in der evakuierten Hülle verursacht wurde, und die bei 400° noch langsam, bei 500° aber schnell fortschreitet. Allerdings scheint die günstigste Anlaßtemperatur, welche den kleinsten Widerstand und den größten Widerstandskoeffizienten hervorbringt, bei 500° bereits überschritten zu sein. Sie liegt bei 380°, wo der Widerstand Cu_2

1) F. Henning, Zeitschr. f. Instr. 1914, p. 116.

drei Stunden gehalten wurde, nachdem vorher die Wirkung einer Erwärmung auf 200° beobachtet worden war.

Aluminium. Durch die neuerdings in der Reichsanstalt angestellten Versuche über die Reindarstellung des Aluminiums stand uns dieses Metall in einer Reinheit zur Verfügung, wie es bisher im Handel nicht zu haben war. Zwei unabhängig voneinander hergestellte Proben davon, Al V und Al V', welche die Herren F. und W. Mylius nach einem neuen Verfahren dargestellt haben, gehören der dritten Reinigungsstufe an: ihre Unreinheit beträgt weniger als 0,1 Proz. Der Gehalt an Eisen, das neben Silizium die gewöhnliche Verunreinigung vom Aluminium des Handels bildet, betrug nur etwa 0,04 Proz. Außerdem wurden noch drei weniger reine Sorten untersucht. Bei allen wurde Draht von 0,2 bis 0,25 mm Stärke benutzt, der auf Glimmerkreuze gewickelt wurde; die Glashüllen wurden ausgepumpt. Die Zuleitungen bestanden entweder aus Aluminium- oder aus Silberdraht und wurden an die Enden des Widerstandes angeschmolzen.

In Tab. 2 ist der größte Teil der an den Aluminiumwiderständen angestellten Messungen zusammengestellt. Von den Sorten IV und V sind mehrere Widerstände aufgeführt. Die Werte von t, denen keine Beobachtung von R/R_0 entspricht, bedeuten Anlaßtemperaturen, auf welche das zugehörige R_0 folgte.

Die Wirkung, welche die verschiedene Höhe der Anlaßtemperatur auf den Widerstand und den Widerstandskoeffizienten ausübt, ist bei allen Sorten gleich: die günstigste Anlaßtemperatur, welche den kleinsten Wert des Widerstandes und den größten des Widerstandskoeffizienten $\alpha_{0,100}$ hervorbringt, liegt bei 250°, wie für die letztere Größe noch deutlicher die folgende Übersicht zeigt:

Widerstandskoeffizient $\alpha_{0,100} \cdot 10^5$.

Sorte	Unreinheit	$t=100°$	$t=220°$	$t=250°$	$t=320°$	$t=500°$	$t=600°$
II	1,6 %	410	429	429	424	—	—
III	1,2	417	446	447	446	—	—
IV	0,4	423	440	446	443	424	410
V	0,1	412	425	426	422	412	—

Tabelle 2. Beobachtungen an Aluminium.

t	R/R_0	R_0	t	R/R_0	R_0
	Al II			Al III	
+ 100,0°	1,4104	1,6629	+ 100,0°	1,4172	1,7442
220	—	1,6191	220	—	1,6361
100,0	1,4293	—	100,0	1,4456	—
− 193,0	0,1730	1,6192	− 193,0	0,1426	1,6367
− 78,2	0,6600	—	− 78,2	0,6491	—
+ 199,6	1,8653	1,6181	+ 199,7	0,8954	1,6348
250	—	1,6275	250	—	1,6333
100,0	1,4293	—	100,0	1,4469	—
− 191,5	0,1774	—	− 191,9	0,1447	1,6332
+ 320,0	—	1,6725	+ 200,4	1,8988	—
100,0	1,4241	—	− 78,3	0,6451	—
			+ 320	—	1,6343
			100,0	1,4464	—
	Al IV_1			Al V_1	
+ 100,0°	1,4241	0,8551	+ 100,0°	1,4119	1,6037
225	—	0,8271	225	—	1,5588
100,0	1,4398	—	100,0	1,4246	—
− 189,6	0,1664	0,8272	− 192,3	0,1735	1,5592
+ 20,0	1,0884	—	+ 20,0	1,0853	—
− 78,2	0,6524	—	− 78,2	0,6629	—
+ 199,6	1,8833	0,8265	+ 199,7	1,8526	1,5578
250	—	0,8187	250	—	1,5575
100,0	1,4449	—	100,0	1,4255	—
− 191,9	0,1485	0,8191	− 191,5	0,1751	—
− 78,3	0,6480	—	+ 250	—	1,5564
− 192,9	0,1449	—	100,0	1,4259	—
	Al IV_2			Al V_2	
+ 100,0°	1,4219	1,0483	+ 100,0°	1,4116	1,5938
620	—	1,0752	− 192,6	0,2006	—
100,0	1,4096	—	300	—	1,5589
199,6	1,8185	1,0748	− 190,3	0,1877	—
− 191,7	0,2163	—	+ 100,0	1,4216	—
− 78,2	0,6766	—	500	—	1,5896
+ 305,5	2,2681	—	100,0	1,4120	—
305,0	2,2672	1,0706	− 78,3	0,6733	—
401,4	2,6998	—	+ 199,4	1,8259	1,5878
			− 192,3	0,2019	—
	Al IV_3			Al V'	
+ 100,0°	1,4246	1,1429	+ 100,0°	1,4196	1,3839
250	—	1,0944	250	—	1,3677
100,0	1,4446	—	100,0	1,4248	—
− 192,0	0,1488	—	250	—	1,3655
			100,0	1,4255	—
			− 192,9	0,1706	—
			− 78,1	0,6628	—
			+ 100,0	1,4253	1,3659

Parallel mit der Zunahme von R_0 und der Abnahme von $\alpha_{0,100}$ nach dem Anlassen über 250° hinaus geht die Rekristallisation des Metalls, welche das Gefüge stark verändert. Bei 250° angelassene Proben lassen noch keine Rekristallisation unter dem Mikroskop erkennen. Die Kristalliten sind bei den auf 600° angelassenen Proben besonders groß und schon mit dem bloßen Auge zu sehen.

Vergleicht man die Widerstandskoeffizienten, welche die verschiedenen Sorten nach der Anlaßtemperatur von 250° aufweisen, so überrascht es, daß die reinste Sorte nicht den größten Koeffizienten besitzt. Sie ist in dieser Beziehung allen drei unreineren Sorten unterlegen.

Um dieses Ergebnis nachzuprüfen, wurden noch verschiedene Kontrollen angestellt, obwohl die beiden Proben der Sorte V sehr gut untereinander übereinstimmten. Einmal wurde das Metall nochmals als Draht analysiert, um sicher zu gehen, daß es bei dem Ziehen nicht verunreinigt worden war. Sodann wurde noch ein dritter Widerstand von Sorte IV untersucht, dessen Draht in der Weise gewonnen war, daß das ursprüngliche Metall unter Verwendung von Kaliumbisulfat umgeschmolzen wurde. Dieses Schmelzsalz war nämlich bei der Herstellung der Sorte V als Schutz gegen Oxydierung benutzt worden, wobei die Schmelze eine Spur Schwefel (jedenfalls nicht mehr als 0,01 Proz.) aufnehmen kann. Ein Einfluß dieser Beimengung auf die elektrischen Konstanten der Sorte IV war nicht zu bemerken, so daß wohl auch die für die Sorte V gültigen Werte unabhängig davon sind. Ebenso wenig war eine Verunreinigung des Metalls durch das Ziehen nachweisbar. Weiteren Aufschluß über das unerwartete Verhalten des Widerstandskoeffizienten der Sorte V werden noch reinere Proben geben, über deren Herstellung Versuche im Gange sind.

Im folgenden sind die für runde Temperaturen berechneten Werte von R/R_0 für -192, -78 und $+200°$ mit den für 100° zusammengestellt.

Die Werte sind geordnet nach der Größe der Zahlen R_{100}/R_0. Mit wenig Ausnahmen zeigen die Zahlen der übrigen Spalten dieselbe Reihenfolge.

Widerstandsverhältnis R/R_0 der Aluminiumproben.

Sorte	t	− 192,2°	− 78,0°	+ 100,0°	+ 200,0°
IV	600°	0,2153	0,6774	1,4096	1,8202
V	500	0,2082	0,6747	1,4120	1,8285
V	300	0,1806	—	1,4216	—
IV	500	0,1880	0,6647	1,4245	1,8527
V	225	0,1748	0,6637	1,4246	1,8538
V	250	0,1731	0,6635	1,4255	1,8540
V	250	0,1745	0,6634	1,4254	—
II	220	0,1772	0,6609	1,4293	1,8666
II	250	0,1752	—	1,4293	—
IV	225	0,1564	0,6533	1,4398	1,8851
„	300	0,1556	0,6511	1,4423	1,8903
„	250	0,1483	0,6493	1,4449	—
II	220	0,1470	0,6500	1,4456	1,8967
III	250	0,1443	0,6464	1,4469	1,8910

Cadmium. Die Cadmiumprobe war in der Reichsanstalt gereinigt und gehört ebenso wie das verwendete Blei und Zink der vierten Reinheitsstufe an. Es wurden zwei Widerstände von 0,2 mm Drahtstärke untersucht. Der zweite, Cd_2, bei dem der Cadmiumdraht ohne Lot an die Silberzuleitungen geschmolzen war, wurde bei 220° länger erhitzt, wodurch jedoch keine merklichen Änderungen hervorgebracht wurden; bei 300° wurde er stark korrodiert, und die Zuleitungen schmolzen ab.

Cd_1			Cd_2		
t	R/R_0	R_0	t	R/R_0	R_0
+ 100,0°	1,4228	2,2114	+ 220 °	—	3,2686
100,0	1,4230	2,2111	− 192,3	0,2522	—
− 192,5	0,2533	—	+ 100,0	1,4236	3,2651
− 78,4	0,6906	2,2194	200,4	1,8878	—
—	—	—	− 78,3	0,6917	—

Blei. Der Bleidraht von 0,5 mm Dicke stammte von C. A. F. Kahlbaum. Er war ohne Lot an die Silberzuleitungen geschmolzen und konnte deshalb bis 300° beobachtet werden:

t	R/R_0	R_0
+ 100,0°	1,4222	1,6819
200,0	—	1,6813
100,0	1,4222	—
200,1	1,8769	1,6317
− 192,1	0,2633	1,6336
− 78,3	0,6899	—
+ 305,6	2,4069	1,6337

Zink. Die Leitfähigkeit des 0,25 mm starken Drahts wurde durch das Anlassen immer besser. Die meisten Beobachtungen wurden nach dem Anlassen auf 200° angestellt; die schließliche Erwärmung auf 300° brachte keine wesentliche Änderung mehr hervor.

t	R/R_0	R_0
+ 100,0°	1,4117	1,1444
199,0	1,8511	—
100,0	1,4146	1,1420
− 192,5	0,2180	—
− 78,2	0,6856	—
+ 300,0	2,3407	1,1408
100,0	1,4173	—

Silber. Der Silberdraht von 0,1 mm Stärke war von Heraeus bezogen. Er scheint sehr rein zu sein. Der Widerstand blieb fast konstant, nachdem er anfangs mehrere Stunden auf 500° erhitzt worden war. Die in der folgenden Zusammenstellung vorkommende Zunahme um 0,2 pro Mille rührt von dem Bruch einer Zuleitung her, die neu angeschmolzen werden mußte:

t	R/R_0	R_0
+ 100,0°	1,4039	—
500	—	5,1691
− 191,1	0,2109	—
− 78,3	0,6830	—
+ 100,0	1,4098	—
305,4	2,2856	5,1735
405,0	2,7312	5,1774
100,0	1,4098	5,1870
199,4	1,8268	—
305,8	2,2890	—
395,7	2,6924	—

Gold. Der geprüfte Golddraht von 0,1 mm Dicke stammt aus einem älteren Vorrat und ist nicht ganz so rein, wie das später von Mylius[1]) nach der Äthermethode gereinigte Metall, das Meißner in tiefer Temperatur auf seine Leitfähigkeit untersuchte. Doch ist der Unterschied nicht groß. Es wurde beobachtet:

t	R/R_0	R_0
+ 100,0°	1,3897	7,4609
500	—	7,3014
− 191,1	0,2411	—
− 78,3	0,6945	—
+ 100,0	1,3983	—
305,4	2,2560	—
480,7	3,0533	7,3087
397,7	2,6691	—
481,7	3,0574	7,3048
484,1	3,0689	—
100,0	1,3982	—
306,2	2,2619	—
199,4	1,8061	7,3047
305,8	2,2606	—
395,7	2,6600	—
409,5	2,7232	—
501,6	3,1517	7,3059

Iridium. Für die Herstellung der beiden Widerstände Ir I und Ir II gilt dasselbe, wie für die entsprechenden Rhodiumwiderstände. Die reinere der beiden Iridiumproben steht noch immer dem Metall nach, das Jaeger und Diesselhorst in Form eines gegossenen Stabes untersucht haben. Wahrscheinlich weist das reinste Metall denselben Temperaturverlauf des Widerstandes auf, wie das Rhodium. Beobachtet wurde:

Ir I			Ir II		
t	R/R_0	R_0	t	R/R_0	R_0
+ 100,0°	1,3934	0,024732	+ 100,0°	1,2583	0,79834
− 191,9	0,2257	—	500	—	0,78842
− 78,4	0,6922	0,024733	100,0	1,2593	—
+ 309,3	2,2352	—	306,3	1,7797	—
199,1	1,7909	0,024737	200,0	1,5120	—
406,0	2,6569	—	396,0	2,0064	—
408,1	2,6662	0,024736	494,9	2,2581	0,78874
509,3	3,1108	—	− 191,6	0,4236	—
510,7	3,1169	0,024734	—	—	—

1) F. Mylius, Zeitschr. f. anorg. Chem. 70. p. 203. 1911.

Der Widerstand Ir I wurde vor der ersten Beobachtung längere Zeit auf 600° erhitzt, während Ir II vor der zweiten Messung mehrere Stunden lang auf 500° gehalten worden war.

Platin. Für Platin bedurfte es keiner besonderen Versuche, um die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur zu bestimmen. Hier braucht man nur auf das Verhalten der Platinwiderstands-Thermometer zurückzugreifen, bei deren Messung Platin von den verschiedensten Reinheitsgraden beobachtet worden ist. Von — 40° aufwärts nimmt der Widerstand genau nach einer quadratischen Formel mit der Temperatur zu und wächst im Gegensatz zu allen bisher behandelten Metallen verzögert an. Wir beziehen uns auf die Widerstände, die das größte $\alpha_{0,100}$ besitzen. Solche Drähte werden schon seit vielen Jahren fast in stets gleicher Beschaffenheit von der Firma Heraeus geliefert. Das Platin aus anderen Bezugsquellen hat einen kleineren Widerstandskoeffizienten.

Für die Platinthermometer ist es von Wichtigkeit, sie in solchen Zustand zu bringen, daß der Widerstand und sein Temperaturkoeffizient möglichst konstant bleiben. Für diesen Zweck empfiehlt es sich, sie bei jener Temperatur zu altern, wo sich mit dem Beginn der Rekristallisation die Änderungen des Widerstandes R_0 und des Temperaturkoeffizienten $\alpha_{0,100}$ umkehren. Es ist dieses das Gebiet zwischen 800 und 1000°. Die letzte Temperatur kann man auch deshalb nicht viel überschreiten, weil weiter oben die Zerstäubung des Platins große Veränderungen des Widerstandes bewirkt. Um zu zeigen, wie sich ein hartgezogener Draht bei dem elektrischen Ausglühen verhält, diene das folgende Beispiel, das sich auf einen 0,1 mm dicken Draht bezieht, der zwischen den einzelnen Messungen bei 0 und 100° jedesmal $^1/_2$ h lang auf einer Temperatur t glühte, die aus Strom und Spannung berechnet wurde:

t	R_0	$100\,\alpha_{0,100}$
—	6,3850	0,38556
780°	6,2908	0,39155
1140	6,3093	0,39144
1300	6,3976	0,39119
1500	6,7133	0,39070

Schon nach dem kurzen Erhitzen auf 1140° bemerkt man, daß der Wert R_0 gestiegen ist, während der von $\alpha_{0,100}$ abgenommen hat. Bei den höheren Temperaturen treten diese Änderungen in immer stärkerem Grade ein. Im folgenden seien noch zwei Beispiele für Alterungsversuche von fertiggewickelten Platinthermometern mit 0,1 und 0,14 mm starkem Draht gegeben, wobei zu bemerken ist, daß dieser schon vor dem Aufwickeln elektrisch geglüht wurde:

Nr. 5			Nr. 6		
t	R_0	$100\,\alpha_{0,100}$	t	R_0	$100\,\alpha_{0,100}$
—	13,4121	0,39123	—	5,9839	0,39150
700°	13,3680	0,39266	730°	5,9812	0,39172
700	13,3685	0,39262	920	5,9815	0,39171
1100	13,3930	0,39213	1100	5,9843	0,39144
920	13,3926	—	970	5,9841	0,39146
900	13,3944	0,39215	970	5,9845	0,39146
880	13,3943	0,39215	—	—	—

Die Widerstände wurden auf den Glühtemperaturen t, die den einzelnen Messungen von R_0 und α vorangingen, mehrere Stunden gehalten. Man sieht, die Temperatur von 1100° beeinflußt die Werte von R_0 und α schon umgekehrt als 900°. Man wird also als höchsten Fixpunkt noch den Schmelzpunkt des Silbers für das Platinthermometer verwenden können.

Solche günstige Ergebnisse wie die angegebenen erzielten wir jedoch nur mit Widerständen, die auf Hartporzellan gewickelt und mit Schutzröhren aus demselben Stoffe umgeben waren. Gewöhnlich wickelt man den Draht auf Glimmerkreuze, die jedoch nicht so günstig sind als solche aus Hartporzellan, welche die hiesige Porzellanmanufaktur auf unseren Wunsch mit regelmäßiger Zahnung angefertigt hat. Soll der Glimmer ebenso gut sein, so muß man ihn mit Sorgfalt aussuchen und vor dem Gebrauch höher erhitzen als das fertige Thermometer. Hierbei verliert er dann aber sehr an Haltbarkeit. Einen ungünstigen Einfluß auf den Platindraht üben auch Schutzröhren aus Hartglas aus. Selbst wenn man sie nur so hoch beansprucht, daß sie nicht erweichen, sind sie schädlich: der Platindraht scheint in hoher Temperatur leichte Verunreinigungen, vielleicht durch das Alkali des Glases, zu erfahren.

Palladium. Die wenigen Werte, die für den Widerstandskoeffizienten dieses Metalls bisher vorliegen, weichen stark von einander ab; die größten zeigt das von Heraeus bezogene Palladium. Es wurden zwei Widerstände untersucht, die aus verschiedenen Lieferungen dieser Firma stammen. Der Versuch, die Drähte von 0,1 mm Durchmesser im Vakuum zu beobachten, führten nicht zum Ziel: sie verdampften bei der Erwärmung auf 500° schon stark und hielten noch nicht eine einzige Heizung aus. In der Luft laufen die erhitzten Drähte bekanntlich blau an, doch blieb der Widerstand, der anfangs mehrere Stunden bei 500° gehalten war, bei den folgenden Erwärmungen hinreichend konstant. Der Verlauf der Widerstandskurve ist bei Palladium ähnlich wie bei Platin, nur ist die Verzögerung, mit der der Widerstand mit steigender Temperatur wächst, noch größer. Beobachtet wurde:

Pd_1			Pd_2		
t	R/R_0	R_0	t	R/R_0	R_0
+ 100,0°	1,3770	11,894	+ 100,0°	1,3726	11,496
− 192,7	0,1844	11,893	199,9	1,7216	—
− 78,1	0,6851	—	306,0	2,0691	—
+ 199,8	1,7276	—	399,3	2,3553	11,495
301,0	2,0616	—	498,3	2,6378	11,497
424,8	2,4416	—	− 192,2	0,1963	—
			− 78,4	0,6881	11,497

Tantal. Der Tantaldraht, der lange Zeit in dem Vakuum einer Glühlampe geglüht hatte, konnte nicht mit den Zuleitungen verlötet werden. Er wurde deshalb in kurze Nickeldrähte eingenietet, an welche sich die Zuleitungen ansetzten. Diese Verbindungsart war jedoch für hohe Temperaturen ungeeignet und führte schon bei 200° zu unliebsamen Widerstandsänderungen, weshalb die Beobachtungen höher hinauf nicht ausgedehnt wurden. Für die tieferen Temperaturen ergab sich:

t	R/R_0	R_0
+ 100,0°	1,3468	19,164
100,0	1,3467	19,161
− 192,6	0,2955	—
− 78,2	0,7298	—
+ 199,2	1,6582	19,598

Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Beobachtungen sind zusammengestellt in den Tabellen 3 und 4, und zwar in der einen die Widerstandsverhältnisse R/R_0 und in der anderen die mittleren Widerstandskoeffizienten $100\,\alpha$, beide Größen überall auf dieselben Temperaturen umgerechnet. Neben den reinen Metallen

Tabelle 3.

Widerstandsverhältnis R/R_0.

	t	−192°	−78°	+100°	+200°	+300°	+400°	+500°
Fe I	500°	0,1003	0,5800	1,6572	2,4726	3,4897	4,6536	6,041
Fe II	380	0,0878	0,5794	1,6476	—	3,4788	—	—
Ni	*500*	*0,2985*	*0,6700*	*1,5210*	*2,1777*	*3,0423*	*4,0822*	*4,526*
W I	(2500)	0,1563	0,6524	1,4645	1,9574	2,4793	3,0256	—
Al III	*250*	*0,1443*	*0,6464*	*1,4469*	*1,8919*	—	—	—
Bi	200	0,3561	0,7147	1,4456	2,0714	—	—	—
Al IV	*250*	*0,1483*	*0,6493*	*1,4449*	—	—	—	—
Rh	600	0,1619	0,6597	1,4428	1,9032	2,3816	2,8876	3,414
Al IV	*300*	*0,1556*	*0,6511*	*1,4423*	*1,8903*	*2,3462*	—	—
Mo II	500	0,1931	0,6668	1,4350	1,8846	2,3487	2,8254	—
Cu	380	0,1475	0,6603	1,4331	1,8659	2,3082	—	—
Cu	500	0,1502	0,6602	1,4313	1,8657	2,3075	2,7598	3,225
Al V	250	0,1731	0,6635	1,4255	1,8540	—	—	—
Al V'	250	0,1745	0,6634	1,4254	—	—	—	—
Cd	220	0,2534	0,6929	1,4236	1,8858	—	—	—
Pb	200	0,2634	0,6911	1,4221	1,8769	2,3786	—	—
Zn	200	0,2200	0,6862	1,4146	1,8556	2,3407	—	—
Al V	500	0,2032	0,6747	1,4120	1,8285	—	—	—
Mo II	*500*	*0,2365*	*0,6855*	*1,4100*	*1,8334*	*2,2702*	*2,7161*	*3,169*
Ag	500	0,2071	0,6841	1,4098	1,8293	2,2626	2,7102	3,168
Al IV	*600*	*0,2153*	*0,6774*	*1,4096*	*1,8202*	*2,2442*	*2,6931*	—
W II	*300*	*0,2458*	*0,6940*	*1,4048*	*1,8326*	*2,2722*	—	—
Au	500	0,2375	0,6955	1,3982	1,8087	2,2350	2,6798	3,144
Ir	*600*	*0,2254*	*0,6938*	*1,3934*	*1,7945*	*2,1965*	*2,6308*	*3,070*
Pt	800	0,2060	0,6860	1,3920	1,7724	2,1412	2,4984	2,844
Pd I	500	0,1874	0,6855	1,3770	1,7281	2,0583	2,3678	—
Pd II	*500*	*0,1970*	*0,6897*	*1,3726*	*1,7221*	*2,0501*	*2,3574*	*2,642*
Ta	(2200)	0,2955	0,7304	1,3468	1,6606	—	—	—

sind auch die schwach verunreinigten aufgeführt; die für sie geltenden Werte sind kursiv gedruckt. Ferner ist bei einigen Metallen der Einfluß der Anlaßtemperatur t berücksichtigt.

Überblickt man die Reihe der Widerstände, die nach der Größe des Verhältnisses R_{100}/R_0 angeordnet sind, so fällt zunächst auf, daß sich sowohl die ersten, als auch die letzten Glieder von den übrigen besonders unterscheiden. Die ersten

zeichnen sich durch einen Widerstandskoeffizienten $\alpha_{0,100}$ aus, der etwa das $1^1/_2$-fache des für alle übrigen Metalle geltenden Wertes beträgt und der sehr stark mit der Temperatur wächst. Hierher gehören die magnetischen Metalle Eisen und Nickel; über Kobald läßt sich noch nichts aussagen, weil es bisher nicht in genügender Reinheit beobachtet worden ist. Der

Tabelle 4.

Mittlerer Widerstandskoeffizient $100\,\alpha$.

	t	−185°	−89°	+50°	+150°	+250°	+350°	+450°
Fe I	500°	0,4247	0,5322	0,6572	0,8380	1,0228	1,1817	1,4065
Fe II	380	0,4311	0,5392	0,6476	—	—	—	—
Ni	*500*	*0,3257*	*0,4230*	*0,5210*	*0,6552*	*0,8626*	*1,0597*	*0,4410*
W I	(2500)	0,4350	0,4458	0,4645	0,4926	0,5355	0,5468	—
Al III	*250*	*0,4404*	*0,4533*	*0,4469*	*0,4450*	—	—	—
Bi	200	0,3126	0,3685	0,4456	0,6266	—	—	—
Al IV	*250*	*0,4397*	*0,4495*	*0,4449*	—	—	—	—
Rh	600	0,4367	0,4362	0,4428	0,4599	0,4800	0,5078	0,5278
Al IV	*300*	*0,4354*	*0,4473*	*0,4423*	*0,4476*	*0,4562*	—	—
Mo II	500	0,4154	0,4271	0,4350	0,4495	0,4641	0,4778	—
Cu	380	0,4496	0,4355	0,4331	0,4328	0,4423	—	—
Cu	500	0,4473	0,4357	0,4313	0,4344	0,4421	0,4526	0,4657
Al V	250	0,4302	0,4314	0,4255	0,4285	—	—	—
Al V'	250	0,4289	0,4315	0,4255	—	—	—	—
Cd	220	0,3856	0,3937	0,4236	0,4622	—	—	—
Pb	200	0,3749	0,3963	0,4222	0,4545	0,5022	—	—
Zn	200	0,4091	0,4021	0,4126	0,4409	0,4849	—	—
Al V	500	0,4135	0,4171	0,4120	0,4165	—	—	—
Mo I	*500*	*0,3937*	*0,4031*	*0,4100*	*0,4233*	*0,4371*	*0,4464*	*0,4530*
Ag	500	0,4185	0,4050	0,4098	0,4196	0,4344	0,4487	—
Al IV	*600*	*0,4052*	*0,4135*	*0,4096*	*0,4252*	*0,4252*	*0,4495*	*0,5245*
W II	*300*	*0,3922*	*0,3931*	*0,4048*	*0,4280*	*0,4397*	—	—
Au	500	0,4020	0,3903	0,3982	0,4104	0,4283	0,4452	0,4651
Ir	*600*	*0,4110*	*0,3926*	*0,3924*	*0,4012*	*0,4034*	*0,4359*	*0,4393*
Pt	800	0,4211	0,4026	0,3920	0,3804	0,3688	0,3572	0,3456
Pd I	500	0,4339	0,4031	0,3770	0,3511	0,3302	0,3092	—
Pd II	*500*	*0,4322*	*0,3979*	*0,3726*	*0,3495*	*0,3273*	*0,3067*	*0,2851*
Ta	(2200)	0,3796	0,3455	0,3468	0,3149	—	—	—

Widerstandskoeffizient wird kleiner und nähert sich dem der übrigen Metalle, wenn die Magnetisierbarkeit aufgehört hat: bei Nickel oberhalb 400°, bei Eisen oberhalb 700°.

Die Metalle mit dem kleinsten Widerstandsverhältnis R_{100}/R_0 unterscheiden sich dadurch von allen übrigen, daß das Widerstandsverhältnis mit wachsender Temperatur verzögert ansteigt. Zu dieser Gruppe gehören Platin, Palladium und

Tantal. Da es noch unsicher ist, wieweit das letzte Metall in den bisher beobachteten Proben rein war, so bleibt vorläufig noch ein Zweifel bestehen, ob ganz reines Tantal dieselbe Gesetzmäßigkeit befolgt. Wie das Verhalten von Rhodium und Iridium zeigt, ist das verzögerte Wachsen des Widerstandsverhältnisses keineswegs eine Eigenschaft aller Platinmetalle.

Tabelle 5.

Widerstandsverhältnis $R/R_{-191°}$.

	t	−78°	0°	+100°	+200°	+300°	+400°	+500°
Fe II	380°	6,599	11,89	18,76	—	39,56	—	—
Fe I	500	5,783	9,97	16,52	24,65	34,79	46,40	60,23
Ni	*500*	*2,245*	*3,350*	*5,096*	*7,296*	*10,19*	*13,68*	*15,16*
Al III	*250*	*4,480*	*6,930*	*10,027*	*13,11*	—	—	—
Cu	380	4,477	6,780	9,716	12,650	15,65	—	—
Al IV	*250*	*4,378*	*6,743*	*9,743*	—	—	—	—
Cu	500	4,396	6,658	9,529	12,422	15,36	18,37	21,47
W I	(2500)	4,174	6,398	9,370	12,528	15,86	18,92	—
Al IV	*300*	*4,184*	*6,427*	*9,269*	*12,148*	*15,08*	—	—
Rh	600	4,075	6,176	8,912	11,755	14,70	17,84	21,09
Al V	250	3,833	5,777	8,235	10,711	—	—	—
Al V'	250	3,802	5,781	8,168	—	—	—	—
Mo II	500	3,453	5,179	7,431	9,760	12,16	14,63	—
Al V	500	3,320	4,921	6,949	8,999	—	—	—
Ag	500	3,303	4,829	6,807	8,833	10,92	13,09	15,30
Al IV	*600*	*3,146*	*4,645*	*6,547*	—	—	—	—
Zn	200	3,119	4,545	6,430	8,434	10,64	—	—
Ir	*600*	*3,078*	*4,437*	*6,182*	*7,961*	*9,74*	*11,67*	*13,62*
Mo I	*500*	*2,898*	*4,228*	*5,960*	*7,753*	*9,60*	*11,48*	*13,40*
Au	500	2,928	4,211	5,887	7,616	9,41	11,28	13,24
W II	*300*	*2,824*	*4,068*	*5,715*	*7,456*	*9,24*	—	—
Cd	220	2,734	3,946	5,618	7,442	—	—	—
Pb	200	2,624	3,796	5,399	7,126	9,03	—	—
Bi	200	2,007	2,808	4,060	5,817	—	—	—
Pd I	500	3,658	5,336	7,348	9,221	10,98	12,63	—
Pd II	*500*	*3,501*	*5,076*	*6,967*	*8,742*	*10,41*	*11,97*	*13,41*
Pt	800	3,330	4,854	6,757	8,604	10,39	12,13	13,81
Ta	(2200)	2,472	3,884	4,558	5,620	—	—	—

Es wurden noch Beobachtungen an Osmiumfäden angestellt, welche die Deutsche Gasglühlicht-Gesellschaft in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hatte. Doch erwies sich dieses Material als nicht rein genug, so daß hier ebenso wie bei Ruthenium über das Anwachsen des Widerstandsverhältnisses noch keine Angabe gemacht werden kann.

Der Verlauf der Widerstandskurven gewinnt an Übersicht,

wenn man das Verhältnis nicht auf 0°, sondern auf die tiefste Beobachtungstemperatur — 192° bezieht. Dies ist in Tab. 5 geschehen, die teilweise in der Figur graphisch dargestellt ist. Die Kurven, welche der Übersicht wegen ausgelassen sind, können leicht an der Hand der Tabelle ergänzt werden. Bei dem Anwachsen des Widerstandsverhältnisses überwiegt das

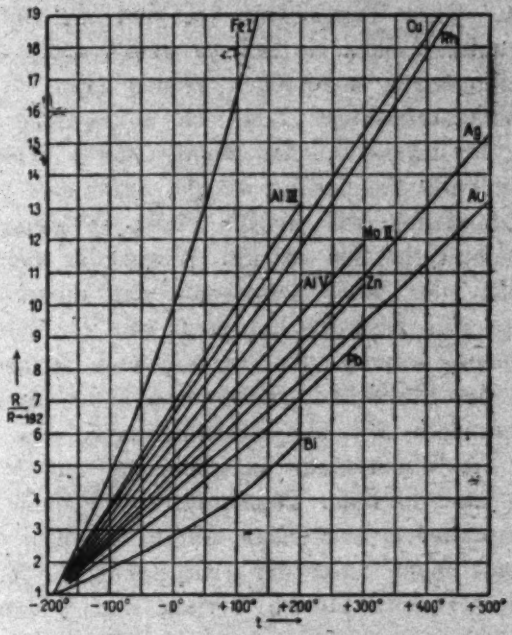


Fig. 1.

der absoluten Temperatur proportionale Glied so sehr, daß die Kurven nur schwach gekrümmt sind, aber keineswegs alle gleichmäßig. Vielmehr zeigen die Kurven für Zink, Cadmium, Blei und namentlich für Wismut eine stärkere Krümmung als die anderen, weshalb eine Darstellung des Widerstandsverhältnisses R/R_0 viel mehr Schnittpunkte der Kurven untereinander aufweisen würde.

Schimank[1]) hat gezeigt, daß die Widerstandskurven der Metalle ebenso aufeinander folgen, wie die zugehörigen charakteristischen Temperaturen Debyes, wenn die Widerstandswerte

1) H. Schimank, Ann. d. Phys. 45. p. 706. 1914.

um einen Zusatzwiderstand vermindert werden, der so angenommen wird, daß die Widerstandskurven die Temperaturachse im absoluten Nullpunkt berühren. Die Kurven unserer Figur zeigen diese Reihenfolge unmittelbar, wobei allerdings nicht das reine Aluminium V, sondern das unreinere Metall III dem bekannten Werte der charakteristischen Temperatur entspräche. Für Rhodium, Molybdän und Tantal liegen noch keine Werte dieser Temperatur vor und für Silber, Platin, Palladium unterscheiden sie sich so wenig, daß hier erst nach neuen Bestimmungen entschieden werden kann.

Die Widerstandskurve läßt sich auch nicht in höherer Temperatur für irgendeins der Metalle, deren Widerstand beschleunigt mit der Temperatur wächst, durch eine quadratische Gleichung darstellen, wie sie für Platin so genau in einem großen Temperaturbereich zutrifft. Wegen des nicht einfachen Verlaufs, den der Widerstandskoeffizient dieses Metalls in tiefer Temperatur aufweist, hat man wohl für diesen Bereich Bleithermometer benutzt. Sie zeigen jedoch geringere Beständigkeit als die Platinthermometer und haben deshalb wenig Eingang gefunden. Als sehr beständig haben sich bei unseren Messungen die Widerstände aus Wolfram und Molybdän erwiesen, die man in tiefer Temperatur wohl, ohne sie ins Vakuum einzuschließen, verwenden könnte. Jedoch müssen erst noch Beobachtungen unter der Temperatur der flüssigen Luft Aufschluß über den weiteren Verlauf der Widerstandskurve geben.

Alle untersuchten Widerstände waren aus gezogenem Material hergestellt, welches auf die günstigste Temperatur angelassen die Höchstwerte der Leitfähigkeit und des Widerstandskoeffizienten aufweist. Wird diese Temperatur überschritten, so nahmen beide Größen mit dem Eintritt der Rekristallisation ab. Es bedarf noch der Untersuchung, wie sich Einzelkristalle verhalten. Versuche nach dieser Richtung wurden an den kristallinischen Wolframdrähten der Firma Pintsch angestellt; doch haben sie bisher zu keinem Ergebnis geführt wegen der Schwierigkeit, welche eine temperaturbeständige Verbindung dieser Widerstände mit den Zuleitungen bereitete.

Verschiedene Metallsorten, die mehr oder weniger starke Verunreinigungen desselben einfachen Metalls darstellen, zeigen

Widerstandskurven, die in der Regel in dem ganzen Beobachtungsbereich nebeneinander herlaufen. Infolge davon weist eine Sorte mit dem größten $\alpha_{0,100}$ den kleinsten Wert für W_{-192}/W_0 auf usw. Der Wert $\alpha_{0,100}$ kennzeichnet also die Widerstandskurve eines nicht zu stark verunreinigten Metalls hinreichend, nachdem für die reinen Metalle der ganze Verlauf bekannt ist.

Über Aluminium, bei dem der größere Widerstandskoeffizient dem geringeren Reinheitsgrade entsprach, sind noch neue Versuche unter weitergehender Reinigung des Metalls im Gange.

(Eingegangen 7. April 1919.)

4. *Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes, die Druckverschiebung und die Verbreiterung von Serienlinien;* von *M. Ritter.*

Inhalt: § 1. Aufgabe. — § 2. Methoden. — § 3. Zinklinien. — § 4. Quecksilberlinien. — § 5. Lithiumlinien. — § 6. Calciumlinien. — § 7. Zusammenfassung.

§ 1. Aufgabe.

Über die Verschiebung von Spektrallinien durch die Erhöhung des Gasdruckes liegt bereits eine große Zahl von Beobachtungen vor.[1]) Auch sind zur Erklärung der Erscheinung bereits eine Reihe von Hypothesen und Theorien aufgestellt worden. Zuletzt hat J. Stark[2]) folgende Erklärung für die Druckverschiebung als sehr wahrscheinlich bezeichnet:

Wie er[3]) und andere Beobachter gezeigt haben, werden Spektrallinien unter der Wirkung eines endlichen (homogenen) elektrischen Feldes in Komponenten zerlegt oder ohne Zerlegung verschoben. Erfolgt die Emission von Spektrallinien, während sich ihre Träger im elektrischen Feld von seiten benachbarter Moleküle (Ionen) befinden — Stark nennt diese Felder zwischenmolekular oder molelektrisch —, so muß ebenfalls eine Zerlegung oder Verschiebung der Linien eintreten. Da in einem Haufen zahlreicher Serienträger gleichzeitig verschieden starke elektrische Felder wirksam sind, so werden die Zerlegungen bzw. Verschiebungen für die verschiedenen Träger verschieden groß sein, und die von der Gesamtheit der Träger gelieferte Spektrallinie wird darum eine Verbreiterung

1) W. J. Humphreys, Bericht über die Verschiebung von Spektrallinien durch Druck. Jahrb. d. Rad. u. El. 5. p. 324. 1908.

2) J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 43. p. 1044. 1914.

3) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome. S. Hirzel, Leipzig 1914.

und im allgemeinen eine Verschiebung ihres Intensitätsgipfels gegen die scharfe, unbeeinflußte Linie zeigen. Diese Verbreiterung, welche von den zwischenmolekularen oder molelektrischen Feldern herrührt, hat Stark molelektrische Verbreiterung genannt.[1]) Es ist demnach mit der Verschiebung von Spektrallinien unter der Wirkung molelektrischer Felder notwendig verknüpft eine Verbreiterung derselben. Bei Zunahme des Gasdruckes nimmt der mittlere Abstand des Serienträgers von den benachbarten Gasmolekülen ab und infolgedessen die Wirkung der molelektrischen Felder auf die Spektrallinien zu. Mit steigendem Druck muß daher die Verschiebung und gleichzeitig die Verbreiterung zunehmen.

Stark hat bereits auf einige Fälle hingewiesen, in denen das Vorzeichen und die Größe der Druckverschiebung von Serienlinien mit dem Vorzeichen und der Größe des Effekts des elektrischen Feldes übereinstimmen. Eine eingehende experimentelle Prüfung dieser Übereinstimmung stand indessen noch aus. Man kann diese auf Grund folgender Überlegungen durchführen:

Erstens muß geprüft werden, ob das Vorzeichen der Druckverschiebung und der sie begleitenden dissymmetrischen Verbreiterung von Spektrallinien übereinstimmt mit dem Vorzeichen der Verschiebung oder der Dissymmetrie des Effekts des elektrischen Feldes auf sie. Es muß also der Verschiebung einer Serienlinie nach längeren Wellen eine Druckverschiebung ebenfalls nach längeren Wellen entsprechen; umgekehrt einer Verschiebung durch das elektrische Feld nach kürzeren Wellen ebenfalls eine Druckverschiebung nach kürzeren Wellen.

Zweitens muß untersucht werden, ob die Druckverschiebung und Verbreiterung von Serienlinien entlang der Serie sich in derselben Weise mit der Ordnungszahl einer Linie ändert, wie der Effekt des elektrischen Feldes. Und zwar muß die Druckverschiebung und Verbreiterung mit steigender Gliednummer zunehmen, wie dies für den Effekt des elektrischen Feldes in allen bis jetzt untersuchten Fällen festgestellt worden ist.

Seit von Stark die obige Hypothese zur Erklärung der Druckverschiebung aufgestellt worden ist, sind über sie neue

1) J. Stark, Bericht über die Verbreiterung von Spektrallinien. Jahrb. d. Rad. u. El. 12. p. 349. 1915.

Beobachtungen veröffentlicht worden, die zwecks ihrer Prüfung verwendet werden können. Dies ist im nachstehenden geschehen. Freilich mußten diese Beobachtungen durch neue Messungen ergänzt werden; insonderheit mußte für die in Betracht kommenden Linien der Effekt des elektrischen Feldes und ihre Verbreiterung untersucht werden.

§ 2. Methoden.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von Spektrallinien auf ihren Effekt des elektrischen Feldes untersucht. Dies geschah mit Hilfe der Kathodenschichtmethode und zwar wurde die von Stark beschriebene[1]) und erprobte Röhre Fig. 1 angewendet. Zu ihrer Füllung diente teils Helium, teils Argon, das etwas Stickstoff enthielt. Zur Untersuchung kamen nur Linien von Metallen. Um sie im Gasraum zur Emission zu bringen, wurden die betreffenden Metalle als Kathode des Glimmstromes angewandt. Infolge der Zerstäubung, welche in Helium und Argon besonders groß ist, erschienen ihre Serienlinien unmittelbar vor der Kathode in dem vor dieser liegenden elektrischen Felde. Dessen Stärke hatte gemäß den Messungen an Heliumlinien (Liebert) in allen von mir untersuchten Fällen denselben Wert, nämlich ungefähr 26000 Volt/cm.

Die Metalle wurden als 2—3 mm dicke Kappen auf die Stirnfläche eines Kupferstiftes aufgesetzt, der als Kathode diente.

Der Glimmstrom wurde erzeugt mittels Gleichspannung von 4500 Volt. Diese wurde erhalten durch Hintereinanderschalten einer Hochspannungsdynamo (3500 Volt) und einer Hochspannungsbatterie (1000 Volt).

Als Spektrograph diente ein vorzüglicher Apparat[2]) von zwei 60°-Quarzprismen und Objektiven von ungefähr 60 cm Brennweite. Er ist von der Firma Steinheil-München nach den Angaben von Prof. Stark gebaut. Es wurde das Bild der ersten Kathodenschicht in der von Stark angegebenen Weise mit einem Quarz-Flußspat-Achromat auf den Spalt des Spektrographen geworfen.

1) J. Stark, O. Hardtke u. G. Liebert, Ann. d. Phys. 56. p. 561. 1918.

2) G. Wendt u. R. A. Wetzel, Ann. d. Phys. 50. p. 425. 1916.

Um Bilder von der Verbreiterung der untersuchten Linien zu erhalten, wurden sie mit dem Quarzspektrographen an dem Lichtbogen in freier Luft aufgenommen. Und zwar bestanden

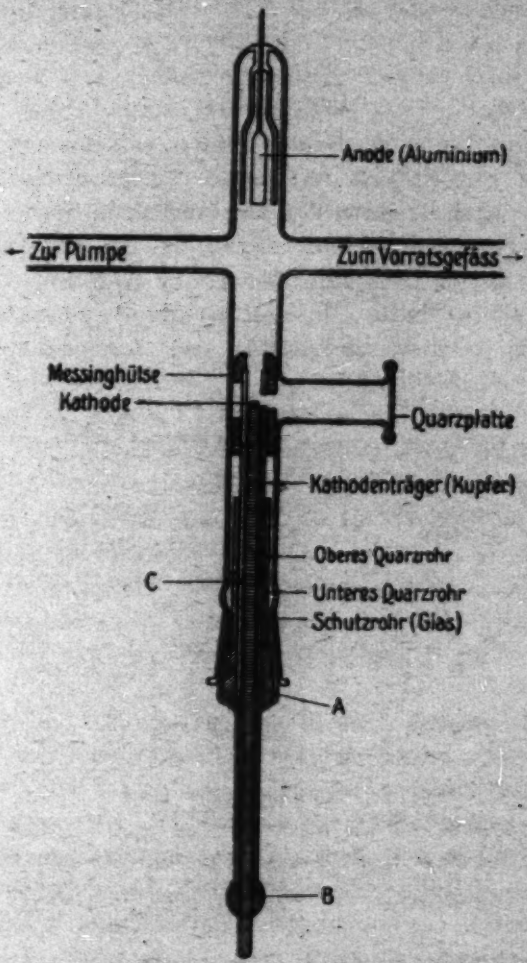


Fig. 1.

entweder beide Pole aus dem Metall, dessen Linien untersucht werden sollten, oder es wurde im Falle des Lithiums in eine Vertiefung der positiven Kohle reichlich Lithiumsalz (LiCl) eingefüllt.

Die Ausmessung der Spektrogramme erfolgte zum größten Teil mit dem Hartmannschen Mikrophotometer, zum kleinern Teil vermittels eines mit zwei Kreuztischen versehenen Mikroskops.

§ 3. Zinklinien.

Über die Druckverschiebung von Zinklinien liegt eine eingehende Untersuchung von Swaim[1]) vor. Wie sie ergab, werden sowohl die Linien der ersten, als auch der zweiten Nebenserie von Triplets im Lichtbogen durch Erhöhung des Gasdruckes nach längeren Wellen verschoben. Und zwar nimmt in beiden Serien die Verschiebung zu mit steigender Gliednummer. Sie ist innerhalb der ersten Nebenserie umgekehrt proportional der dritten Wurzel aus der Wellenlänge. Außerdem ist sie für die Komponenten eines und desselben Triplets

Tabelle I.

Bezeichnung	Wellenlänge λ in Å	Verschiebung $\Delta\lambda$ in Å
I N_4 I	3346,04	+ 0,0046
	3345,62	+ 0,0045
	3345,13	+ 0,0047
I N_4 II	3303,03	+ 0,0044
	3302,67	+ 0,0044
I N_4 III	3282,42	+ 0,0045
I N_5 I	2802,11	+ 0,0024
	2800,90	+ 0,0082
	2800,17	+ 0,0088
I N_5 II	2771,05	+ 0,0085
	2770,94	+ 0,0077
I N_5 III	2756,53	+ 0,0092
I N_6 I	2608,65	+ 0,0112
I N_6 II	2582,57	+ 0,0091
I N_6 III	2570,00	+ 0,0085

angenähert gleich groß. In Tab. I sind die von Swaim erhaltenen Zahlen zusammengestellt. Da somit durch Swaims Messungen die Druckverschiebung in der ersten Tripletnebenserie des Zinks bekannt war, so war von mir im Sinne der gestellten Aufgabe der Effekt des elektrischen Feldes auf die

1) V. E. Swaim, Astrophys. Journ. 40. p. 137. 1914.

Linien derselben Serie zu untersuchen. Die mir zur Verfügung stehende Feldstärke, ferner die von mir verwendete Dispersion und Lichtstärke des Spektrographen, ließ lediglich für eine beschränkte Anzahl von Zinklinien die Untersuchung des Effekts des elektrischen Feldes zu. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II.

Feldstärke ca. 26000 Volt/cm.

Bezeichnung	Wellenlänge λ in Å	Verschiebung $\Delta\lambda$ in Å	Dispersion Å/mm
I N_6 I	2608,6	+ 0,12	4,8
I N_6 II	2582,5	+ 0,12	4,6
I N_6 III	2570,0	+ 0,10	4,5
I N_7 I	2516,0	+ 0,23	4,35
I N_7 II	2491,7	+ 0,26	4,15
I N_7 III	2479,8	+ 0,26	4,1
I N_8 I	2468,7	+ 0,72	4,0

Gemäß vorstehender Tabelle *werden die Linien der ersten Tripletnebenserie des Zinks bei der von mir angewandten Feldstärke ohne Zerlegung nach längeren Wellen verschoben.*

Ferner sind gemäß Tab. II *die Verschiebungen der Komponenten desselben Triplets angenähert gleich groß.* Das Gleiche gilt für die Druckverschiebung.

Wie Tab. II ersehen läßt, nimmt entlang der Serie die Verschiebung der ersten Tripletnebenserie durch das elektrische Feld mit steigender Gliednummer, also mit abnehmender Wellenlänge zu. Es ist dies ein Gesetz, welchem der Effekt des elektrischen Feldes bei allen bis jetzt untersuchten Serien folgt. Nach den oben mitgeteilten Ergebnissen Swaims folgt auch die Druckverschiebung von Zinklinien demselben Gesetze.

Aus der Übereinstimmung der zwei Effekte in den drei vorstehenden Punkten (Vorzeichen, Verschiebung innerhalb eines Triplets und Verschiebung entlang der Serie) darf gefolgert werden, daß die Druckverschiebung ihren Ursprung in der Wirkung elektrischer Felder hat; es können dies nur die zwischenmolekularen oder molelektrischen Felder sein. Für das Glied I N_6 ist sowohl die Druckverschiebung, wie der

Effekt des elektrischen Feldes bekannt; es kann daher die mittlere Stärke der molelektrischen Felder aus den betreffenden Zahlen der Tabb. I u. II berechnet werden. Es ist nach Swaim die Verschiebung der Linien des Triplets I N_2 beim Übergang von sehr kleinem Druck zu einer Atmosphäre durchschnittlich 0,0096 Å. Nach Tab. II ist die Verschiebung der Linien desselben Triplets 0,12 Å für ein Feld von 26000 Volt/cm. Hieraus berechnet sich bei Annahme von Proportionalität zwischen Feldstärke und Verschiebung als mittlere molelektrische Feldstärke 2080 Volt/cm. Diese Feldstärke herrscht in $8 \cdot 10^{-6}$ cm Abstand von einer punktförmigen Ladung. Es ist ein Wert, der bei einem Gasdruck von 760 mm durchaus plausibel ist.

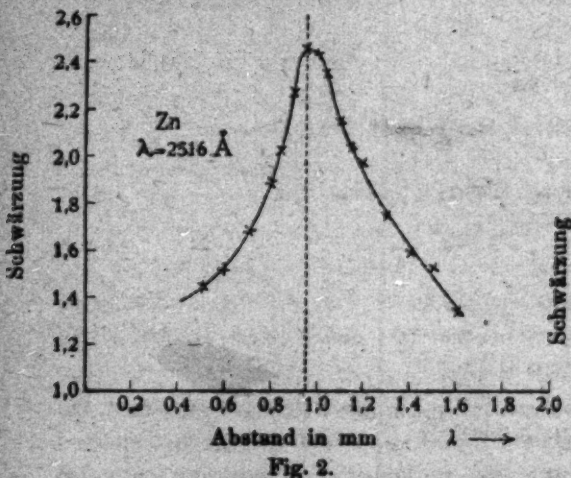


Fig. 2.

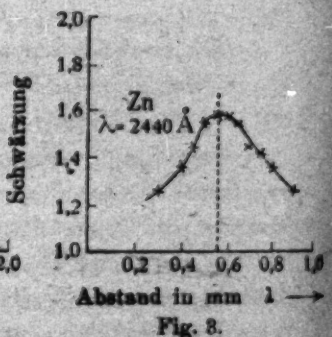


Fig. 3.

Wie oben dargelegt wurde, ist auf Grund einer theoretischen Überlegung zu erwarten, daß die Druckverschiebung bei Zinklinien mit einer dissymmetrischen Verbreiterung verbunden ist. Diese Erwartung wurde durch meine Aufnahmen vollauf bestätigt. Die von mir untersuchten Zinklinien sind alle ziemlich stark verbreitert. *Die Verbreiterung nimmt entlang der Serie rasch mit steigender Gliednummer zu; zudem ist sie dissymmetrisch, und zwar ist der Abfall der Intensität nach längeren Wellen langsamer als nach kürzeren.* Fig. 2 zeigt für die erste Komponente des Triplets I N_1 die Verteilung der Schwärzung. Fig. 3 zeigt dasselbe für die zweite Komponente

des Triplets I N_8. Für das Verständnis dieser Verbreiterung ist zu bemerken, daß nach Starks Darlegungen[1]) bei den angewandten Versuchsbedingungen (Emission im Lichtbogen bei ziemlich großer Dampfdichte) eine Überlagerung von molelektrischer und molstößlicher Verbreiterung statt hat. Auch mag, nach Stark, die Eigenabsorption die Intensitätsverteilung in der verbreiterten Linie beeinflussen. *Das Wesentliche ist indes die Dissymmetrie der Verbreiterung. Ihr Vorzeichen* (stärkere Verbreiterung nach längeren Wellen) *stimmt mit dem Vorzeichen des Effekts des elektrischen Feldes und mit demjenigen der Druckverschiebung überein.*

§ 4. Quecksilberlinien.

Über den Effekt des elektrischen Feldes auf Quecksilberlinien liegen bereits Beobachtungen von G. Wendt und R. A. Wetzel[2]) vor. Sie haben ihn für sehr große Feldstärken (60000—100000 Volt/cm) nach der von Stark angegebenen Kanalstrahlenmethode untersucht. Sie erhielten in der ersten Nebenserie der Triplets bei allen untersuchten Linien eine Verschiebung nach längeren Wellen, zum Teil unter gleichzeitiger Zerlegung in mehrere Komponenten. Nur bei der Linie λ 2803 geben sie eine kurzwellige Komponente an; indessen erscheint es nach den seither von Stark[3]) und Liebert[4]) erhaltenen Resultaten über das Erscheinen neuer Serien im elektrischen Felde nicht ausgeschlossen, daß jene kurzwellige Komponente eine neue besondere Linie darstellt. Ist dies zutreffend, so würden die Linien der ersten Tripletnebenserie des Quecksilbers nur nach längeren Wellen verschoben, ohne bei schwachen Feldern und mäßiger Dispersion in einzelne Komponenten zerlegt zu werden. Ich habe nun die Beobachtungen von Wendt und Wetzel für die dritte Komponente des 6. Gliedes (I N_6 III 2378,39) mit der von mir angewandten Kathodenschichtmethode wiederholt. Wie sich ergab, *wird sie durch ein Feld von 26000 Volt/cm ohne Zerlegung um 0,46 Å nach längeren Wellen verschoben.* Wendt und Wetzel fanden

1) J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. El. 12. p. 405. 1915.
2) G. Wendt u. R. A. Wetzel, Ann. d. Phys. 50. p. 49. 1916.
3) J. Stark, Ann. d. Phys. 56. p. 507. 1918.
4) G. Liebert, Ann. d. Phys. 56. p. 610. 1918.

für ein Feld von 60000 Volt/cm eine Verschiebung der Linie um 1,18 Å. Während das Verhältnis der Felder $\frac{60000}{26000}$ den Wert 2,3 ergibt, hat das Verhältnis der Verschiebungen den Wert $\frac{1,18}{0,46} = 2,57$; es wächst demnach, Genauigkeit der beiderseitigen Messungen vorausgesetzt, die Verschiebung nicht proportional der Feldstärke, sondern etwas rascher, ein Verhältnis, das Liebert auch für die Hauptlinien des Heliums fand, welche ohne Zerlegung nach längeren Wellen verschoben werden.

Außer der Linie λ 2378,39 habe ich, über Wendt und Wetzel hinausgehend, die Linie λ 2399,81 untersucht. Es ist dies in der hier angewandten Bezeichnung Linie $I N_7$ II. *Sie wird durch ein Feld von 26000 Volt/cm ohne Zerlegung um 1,08 Å nach längeren Wellen verschoben.* Der Vergleich zwischen λ 2378,39 und λ 2399,81 lehrt, daß auch in der ersten Tripletnebenserie vom Quecksilber der Effekt des elektrischen Feldes mit steigender Gliednummer zunimmt, wie Wendt und Wetzel bereits für die vorhergehenden Glieder dieser Serie festgestellt haben.

Über die Druckverschiebung der Quecksilberlinien liegen bis jetzt sehr wenig Beobachtungen vor. Für die Linie λ 3650,31 ($I N_4$ I) wurde[1]) für eine Druckerhöhung um eine Atmosphäre eine Verschiebung von 0,0066 Å nach längeren Wellen gefunden. Wenn also, wie zu erwarten ist, auch innerhalb der ersten Tripletnebenserie des Quecksilbers die Druckverschiebung entlang der Serie dasselbe Vorzeichen hat und mit steigender Gliednummer zunimmt, so muß die Druckverschiebung für die Glieder $I N_6$ III (λ 2378,39) und $I N_7$ II (λ 2399,81) ebenfalls nach längeren Wellen erfolgen und erheblich größer sein als für $I N_4$ I (λ 3650,31). Gleichzeitig muß gemäß den obigen theoretischen Darlegungen die Druckverschiebung von einer dissymmetrischen Verbreiterung begleitet sein.

Diese Folgerungen wurden an dem Hg-Lichtbogen in einer Heraeus-Quarzlampe in folgender Weise geprüft. Es wurden

1) W. J. Humphreys, Jahrb. d. Rad. u. El. 5. p. 341. 1908.

die genannten Hg-Linien erstens aufgenommen an dem Lichtbogen bei sehr niedrigem Dampfdruck, wie er unmittelbar nach dem Zünden während der ersten 20 Sekunden vorhanden ist. Unter dieser Bedingung erscheinen alle Hg-Linien, auch die genannten, scharf. Zweitens wurden die Linien an dem Lichtbogen aufgenommen, wenn infolge starker Erwärmung der Lampe durch längere höhere Belastung der Dampfdruck so hoch gestiegen war, daß die Elektrodenspannung von 20 Volt unmittelbar nach dem Zünden auf 150 Volt angewachsen war. Unter dieser Bedingung erschienen die Linien stark verbreitert.

Um die Wellenlänge der Intensitätsgipfel der zwei Linien für die zwei Bedingungen (niedriger und hoher Dampfdruck) zu ermitteln, wurde folgenderweise verfahren. Unmittelbar nach der Belichtung der Platte im Spektrographen mit der Hg-Lampe wurde auf die Platte das Spektrum des Eisenbogens entworfen und zwar nicht direkt, sondern es wurde vor dem (in der Mitte auf die Länge von etwa 2 mm abgedeckten) Spalt ein weißes Blatt Karton unter ungefähr 45° aufgestellt und dieses Blatt mit dem Eisenbogen beleuchtet. Auf diese Weise war dafür gesorgt, daß das Spaltrohrobjektiv bei der Vergleichsaufnahme immer vollständig gefüllt war, also eine Verschiebung der Eisenlinien von Aufnahme zu Aufnahme infolge einer Änderung in der Stellung des Eisenbogens bei direkter Beleuchtung ausgeschlossen war. Es wurde dann der Abstand des Intensitätsgipfels der Quecksilberlinie von einer benachbarten scharfen Eisenlinie einmal an dem Spektrogramm bei niedrigem Dampfdruck, sodann an demjenigen bei hohem Dampfdruck gemessen. Die Differenz der Abstände lieferte die Verschiebung der Quecksilberlinie infolge Steigerung des Dampfdruckes. Eine Reihe von Einstellungen auf denselben Intensitätsgipfel lieferte untereinander gute Übereinstimmung. Zur Kontrolle wurde noch die Schwärzungsverteilung mit Hilfe des Mikrophotometers gemessen. Die so ermittelte Lage des Höchstwertes der Schwärzung (Intensitätsgipfel) stimmte mit der unmittelbaren Einstellung auf denselben ebenfalls überein.

Wie sich ergab, *wird sowohl die Linie* λ *2378,39* ($I\,N_8\,III$), *als auch die Linie* λ *2399,81* ($I\,N_7\,II$) *durch Erhöhung des*

Dampfdruckes von dem niederen Wert (ca. 0,1 mm) bei kleiner Elektrodenspannung (20 Volt) zu dem höheren Druck (mehrere 100 mm) bei großer Elektrodenspannung (150 Volt) nach längeren Wellen verschoben.

Die Verschiebung[1]) *beträgt für:*

λ 2378,39 (I N_8 III) 0,10 Å
λ 2399,81 (I N_7 II) 0,21 Å.

Demgemäß haben auch in der ersten Tripletnebenserie des Quecksilbers der Effekt des elektrischen Feldes und die Druckverschiebung das gleiche Vorzeichen, und beide nehmen

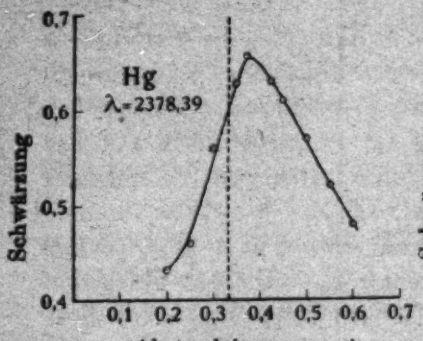


Fig. 4.

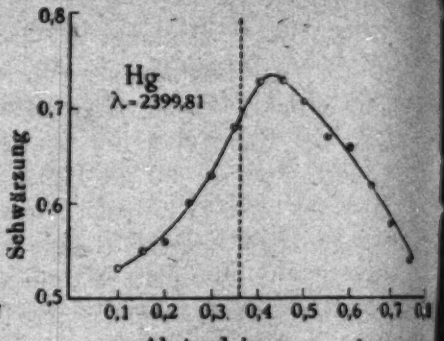


Fig. 5.

mit steigender Gliednummer entlang der Serie zu. Als mittlere Stärke der molelektrischen Felder, welche die Druckverschiebung bewirkten, berechnet sich aus den vorstehenden Angaben für N_8 5600, für N_7 4900 Volt/cm.

Ferner ist in Übereinstimmung mit den einleitenden theoretischen Darlegungen die Druckverschiebung der untersuchten Hg-Linien mit einer dissymmetrischen Verbreiterung verbunden. Die Figg. 4 u. 5 geben die Schwärzungsverteilung für die beiden untersuchten Quecksilberlinien wieder, wie sie an der Quarzlampe bei hohem Dampfdruck erhalten wurden. Die gestrichelte Lotrechte markiert die Lage des Intensitätsgipfels der Linien für niederen Druck.

1) Die hier angegebenen Wellenlängen der zwei Hg-Linien sind dem Handbuch von Kayser entnommen. Sie wurden von Stiles an dem Bogen in Luft erhalten. Sie sind darum wohl bereits um die Druckverschiebung vergrößert. Auf eine genaue Bestimmung der Wellenlänge kam es mir indes nicht an, sondern auf die Feststellung einer etwaigen Druckverschiebung.

§ 5. Lithiumlinien.

Das Lithiumspektrum ist im Sichtbaren auf den Effekt des elektrischen Feldes bereits untersucht worden. Aus der ultravioletten Hauptserie ist bis jetzt nur das zweite Glied λ 3232 von Stark und Kirschbaum[1]) geprüft worden. Sie fanden für ein Feld von 38000 Volt/cm eine Verschiebung der Linie um 0,13 Å nach Rot. Wenn nun auch zu erwarten war, daß die Hauptserienlinien des Lithiums, entsprechend der Analogie der im Sichtbaren liegenden Nebenserien der beiden Elemente Li und He, sich wie die eingehend untersuchten Heliumhauptserienlinien[2]) verhalten würden (Verschiebung nach Rot ohne Zerlegung), so erschien doch eine Prüfung dieses Analogieschlusses an einer weiteren Linie derselben Serie wünschenswert. Mit Rücksicht auf die Dispersion des von mir verwendeten Spektrographen wählte ich für diesen Zweck die Linie λ 2562,6.

Wie meine Spektrogramme ergaben, *wird diese Linie* (das vierte Glied der Li-Hauptserie) *durch ein Feld von 26000 Volt/cm um 0,36 Å nach längeren Wellen verschoben.* Der Vergleich dieses Ergebnisses mit obiger Angabe über die Linie λ 3232 lehrt, daß auch in der Lithiumhauptserie der Effekt des elektrischen Feldes (Verschiebung ohne Zerlegung nach Rot) mit steigender Gliednummer zunimmt. Das gleiche Verhalten zeigen nach den Untersuchungen von Liebert die entsprechenden Linien der Heliumhauptserie.

Auf Druckverschiebung ist von der Hauptserie des Lithiums die Linie λ 3232 untersucht[3]); für eine Druckerhöhung um eine Atmosphäre trat eine Verschiebung der Linie um 0,0075 Å auf.

Es stimmt demnach das Vorzeichen der Druckverschiebung der Li-Hauptserienlinien mit dem Vorzeichen des Effekts des elektrischen Feldes überein. Dementsprechend weisen diese Linien auch bei der großen Stromdichte im Lichtbogen in freier Luft eine entlang der Serie zunehmende dissymmetrische Verbreiterung nach Rot auf, insofern die Intensität nach der

1) J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **43**. p. 1029. 1914.
2) G. Liebert, Ann. d. Phys. **56**. p. 592. 1918.
3) W. J. Humphreys, Jahrb. d. Rad. u. El. **5**. p. 338. 1908.

langwelligen Seite langsamer abfällt als nach der kurzwelligen. Eine Anschauung davon gibt Fig. 6. Die o–o–o-Kurve gibt die Schwärzungsverteilung in einer Linie wieder, welche bei sehr großer Dampfdichte den Anfang einer Selbstumkehrung zeigt.

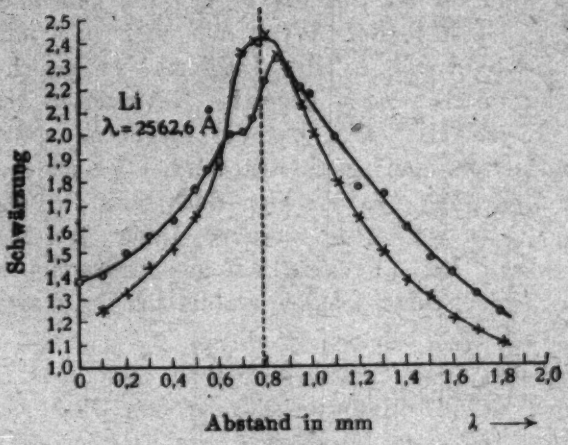


Fig. 6.

§ 6. Calciumlinien.

Die Linien der zweiten Hauptserie des Heliums werden durch ein elektrisches Feld nach *kürzeren* Wellen verschoben. Auf Grund seiner Hypothese über den Zusammenhang von Druckverschiebung und dem Effekt des elektrischen Feldes hat Stark[1]) bereits im Jahre 1914 die Vermutung geäußert, daß es auch Linien geben könnte, welche durch Druckerhöhung, abweichend von den zahlreichen, bis dahin untersuchten Linien, nach kürzeren Wellen verschoben werden. Diese Vermutung ist unterdessen für mehrere Linien von amerikanischen Forschern bestätigt worden. So geben Gale und Whitney[2]) für das fünfte Glied der ersten Calciumtripletnebenserie ($I\,N_5$) eine Verschiebung um 0,019 Å, für $I\,N_6$ eine solche um 0,034 Å nach *kürzeren* Wellen an. Es nimmt also die Verschiebung nach kürzeren Wellen entlang der Tripletnebenserie des Ca

1) J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 41. p. 1045. 1914.
2) H. Gale u. W. Whitney, Astrophys. Journ. 43. p. 165. 1916.

ebenfalls wie in allen andern bis jetzt untersuchten Fällen mit steigender Gliednummer zu. Für die Prüfung der von Stark aufgestellten Hypothese war nun die Untersuchung einer dieser Calciumtripletlinien auf den Effekt des elektrischen Feldes besonders wichtig. Es mußte sich zeigen, ob mit dem Vorzeichen der Druckverschiebung sich auch das Vorzeichen für den Effekt des elektrischen Feldes umkehrt. Diese theoretische Folgerung hat sich nun in der Tat bestätigt.

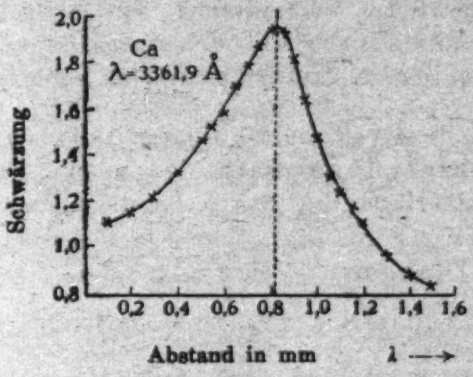


Fig. 7.

Die Linien des Triplets $I\,N_6$ werden durch ein Feld von 26000 Volt/cm ohne Zerlegung nach kürzeren Wellen verschoben, und zwar:

λ 3361,92	um	1,02	Å,
λ 3350,22	um	1,33	Å,
λ 3344,49	um	1,35	Å.

Es blieb endlich noch zu prüfen, ob *auch die Verbreiterung einer solchen Calciumlinie bei großer Dampfdichte im Lichtbogen dissymmetrisch ist, bei langsamerem Abfall der Intensität nach kürzeren Wellen. Dies ist tatsächlich der Fall,* wie Fig. 7 ersehen läßt.

§ 7. Zusammenfassung.

Die experimentelle Untersuchung von zahlreichen Serienlinien der Elemente Zn, Hg, Li und Ca auf ihren Effekt des elektrischen Feldes, ihre Druckverschiebung und ihre Verbreiterung bei großer Strom- und Dampfdichte hat ohne Ausnahme folgendes Ergebnis geliefert.

Der Effekt des elektrischen Feldes, die Druckverschiebung und die dissymmetrische Verbreiterung nehmen übereinstimmend entlang einer Serie mit steigender Gliednummer, also abnehmender Wellenlänge zu.

Das Vorzeichen der Verschiebung durch die Wirkung des elektrischen Feldes stimmt ausnahmslos mit dem Vorzeichen der Verschiebung durch Druckerhöhung und dem Vorzeichen der Dissymmetrie überein.

Die Hypothese Starks, daß die Druckverschiebung und die dissymmetrische Verbreiterung von Serienlinien durch zwischenmolekulare elektrische Felder bewirkt wird, kann somit als experimentell bestätigt betrachtet werden.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Greifswald ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Stark für die Anregung zu dieser Arbeit und seine Förderung während ihrer Ausführung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Greifswald, Physik. Institut der Universität, Febr. 1919.

(Eingegangen 8. März 1919.)

5. *Bemerkung über die axialsymmetrischen Lösungen der Einsteinschen Gravitationsgleichungen;* von *H. Weyl.*

Im Zusammenhang seiner schönen Untersuchungen über die Statik Einsteinscher Gravitationsfelder[1]) hat Hr. Levi-Civita auch die in meiner Arbeit „Zur Gravitationstheorie“[2]) angegebenen axialsymmetrischen Lösungen einer Betrachtung unterzogen[3]) und kommt zu der Feststellung, daß meine Resultate zwar zutreffend, aber unvollständig sind. Mit Rücksicht auf diese Kritik möchte ich meinen damaligen Ausführungen die folgenden Bemerkungen hinzufügen (ich benutze alle Bezeichnungen jener Arbeit).

Die gerügte Unvollständigkeit soll darauf beruhen, daß das Wirkungsprinzip nur teilweise ausgenutzt wird. Ich gehe nämlich von einer bestimmten (drei unbekannte Funktionen f, l, h enthaltenden) Normalform des Linienelementes aus und nehme mit den Fundamentalgrößen g_{ik} nur solche Variationen vor, bei welchen diese Normalform erhalten bleibt. Während aber Hr. Levi-Civita Lösungen der *homogenen* Gravitationsgleichungen sucht, die dort gelten, *wo der Energie-Impulstensor verschwindet*, gehe ich darauf aus, *das Feld gegebener, rotationssymmetrisch verteilter Massen und Ladungen* zu ermitteln. Das Linienelement hat jedenfalls die charakteristische Gestalt

$$ds^2 = f dt^2 - (l d\vartheta^2 + d\sigma^2), \quad (\vartheta = x_3,\ t = x_4),$$

wo f, l, $d\sigma^2$ nur von den Variablen $x_1 x_2$ abhängen. Statt der kovarianten Komponenten T_{ik} des Energietensors benutze ich die Komponenten der gemischten Tensordichte $\mathfrak{T}_i^k = \sqrt{g} \cdot T_i^k$. Die Massenverteilung wird durch $\mathfrak{T}_4^4$ angegeben. Verschwinden

1) ds^2 einsteiniani in campi newtoniani, Rend. Acc. dei Lincei, 1917/19.

2) H. Weyl, Ann. d. Phys. 54. p. 117. 1917.

3) Siehe die VIII. in jener Folge von Noten 1919.

alle andern Komponenten der Tensordichte $\mathfrak{T}_i^k$, so hat man es mit inkohärentem „Staub" zu tun, und es ist klar, daß sich dieser Staub unter der Einwirkung des von ihm erzeugten Gravitationsfeldes in Bewegung setzen wird. Statischen Lösungen müssen aber ruhende Körper zugrunde liegen, und ich bedarf also eines Systems von radial-axialen *Spannungen*

$$\begin{matrix} \mathfrak{T}_1^1 & \mathfrak{T}_1^2 \\ \mathfrak{T}_2^1 & \mathfrak{T}_2^2, \end{matrix} \tag{1}$$

um die Körper in ihren einzelnen Teilen und gegeneinander ins Gleichgewicht zu setzen. (Es ist daran zu erinnern, daß das Problem des Gravitationsfeldes nach Einstein erst bestimmt ist, wenn nicht nur die Massenverteilung der felderzeugenden Körper gegeben ist, sondern auch deren dynamische Konstitution.) Ich nehme also an, daß Spannungen (1) wirken, welche den Gravitationskräften das Gleichgewicht halten. In dieser Form besitzt aber die Aufgabe noch *einen* Grad der Unbestimmtheit; ich brauche demnach eine invariante Relation, an welche die Spannungskomponenten gebunden sind. Die bei weitem einfachste Annahme, welche gemacht werden kann und welche meiner Berechnung zugrunde liegt, ist die, daß

$$\mathfrak{T}_1^1 + \mathfrak{T}_2^2 = 0 \tag{2}$$

wird. Unter diesen Umständen liefern nämlich die Spannungen bei meiner Art des Variierens zu $\delta\mathfrak{M}$ keinen Beitrag, und man erhält gerade diejenigen Beziehungen *vollständig*, welche aus den Gravitationsgleichungen

$$R_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} R = -T_{ik} \tag{3}$$

entstehen, wenn man die unbekannten Spannungen eliminiert. Das von mir gewonnene Ergebnis lautet also im Falle der *ungeladenen Massen* (§ 5), streng formuliert, folgendermaßen.

Es existiert ein „kanonisches" Koordinatensystem $x_1 = z$, $x_2 = r$ von der Art, daß

$$l = \frac{r^2}{f}, \quad d\sigma^2 = h(dz^2 + dr^2)$$

ist. *Wenn die Massenverteilung im Bildraum der kanonischen Koordinaten gegeben*, d. h. wenn

$$\mathfrak{T}_4^4 = r\varrho^*$$

eine bekannte Funktion von r und z ist, *so gibt es ein und nur ein der Bedingung* (2) *genügendes System von Spannungen* (1), *welches den Gravitationskräften der Massen das Gleichgewicht hält. Auch ist das Gravitationsfeld eindeutig bestimmt,* und zwar auf Grund der Gleichungen (p. 138, 139):

$$(4)\quad \Delta\psi = \frac{1}{2}\varrho^*, \quad \Delta^2\gamma = -[\psi\psi], \quad \left(\psi = \lg\sqrt{f}\,,\ \gamma = \lg\sqrt{hf}\,\right).$$

Die Werte der Spannungskomponenten, die ich a. a. O. nicht bestimmt habe, kann ich jetzt ohne weiteres aus den Formeln von Hrn. Levi-Civita entnehmen, der die linken Seiten (α_{ik} in seiner Bezeichnungsweise) der Gleichungen (3) explizite berechnete. *Es wird im kanonischen Koordinatensystem*

$$\mathfrak{T}_1^{\,1} = -\mathfrak{T}_2^{\,2} = \gamma_2 - r(\psi_2^{\,2} - \psi_1^{\,2}),$$
$$-\mathfrak{T}_1^{\,2} = -\mathfrak{T}_2^{\,1} = \gamma_1 - 2r\psi_1\psi_2,$$

wobei die Indizes 1 und 2 an den Funktionszeichen γ und ψ die Ableitungen nach $x_1 = z$, bzw. $x_2 = r$ bedeuten.

Levi-Civita vermißt bei mir die Gleichungen

$$\gamma_2 - r(\psi_2^{\,2} - \psi_1^{\,2}) = 0, \quad \gamma_1 - 2r\psi_1\psi_2 = 0,$$

welche in der Tat dort gelten, wo der Energie-Impulstensor verschwindet; aber für meine Problemstellung verschwinden deren linke Seiten im allgemeinen nicht, sondern liefern gerade diejenigen eindeutig bestimmten Spannungen, welche imstande sind, die Massen ins Gleichgewicht zu setzen. Die beiden Erhaltungssätze für den Impuls

$$(5)\quad \begin{cases} \left(\dfrac{\partial \mathfrak{T}_1^{\,1}}{\partial x_1} + \dfrac{\partial \mathfrak{T}_1^{\,2}}{\partial x_2}\right) - r\varrho^*\psi_1 = 0, \\ \left(\dfrac{\partial \mathfrak{T}_2^{\,1}}{\partial x_1} + \dfrac{\partial \mathfrak{T}_2^{\,2}}{\partial x_2}\right) - r\varrho^*\psi_2 = 0 \end{cases}$$

führen zu den Feldgleichungen (4) zurück. Die linken Seiten von (5) sind nämlich bzw.

$$= 2r\psi_1\left(\Delta\psi - \frac{1}{2}\varrho^*\right) \quad \text{und}$$

$$= 2r\psi_2\left(\Delta\psi - \frac{1}{2}\varrho^*\right) - (\Delta^2\gamma + [\psi\psi]).$$

Ähnliche Resultate ergeben sich in dem von mir weiterhin behandelten Fall der *geladenen Massen* (§ 6). Eine kurze Rechnung liefert für diejenigen Spannungen, welche den elektro-

statischen und den Gravitationskräften das Gleichgewicht halten müssen:

$$\mathfrak{T}_1^{\,1} = -\mathfrak{T}_2^{\,2} = \gamma_2 + r(\varphi_2^{\,2} - \varphi_1^{\,2}), \quad -\mathfrak{T}_1^{\,2} = -\mathfrak{T}_2^{\,1} = \gamma_1 + 2r\varphi_1\varphi_2.$$

Es ist bemerkenswert, daß die Spannungen $\mathfrak{T}$ nur die ersten Ableitungen der Potentiale ψ (bzw. φ) und γ enthalten; außerdem: ist die Massendichte von erster, so sind sie von zweiter Ordnung unendlich klein. Von diesen Spannungen (die freilich vorhanden sein müssen, aber nur die Rolle eines „Stativs" spielen, dazu dienend, die Körper festzuhalten) durfte man also wohl behaupten, daß sie vernachlässigt werden können. Mit einer dahin lautenden Bemerkung glaubte ich mich a. a. O. der genaueren Diskussion dieser Verhältnisse entziehen zu sollen. Auf die Kritik des Hrn. Levi-Civita hin schien es mir aber jetzt angebracht, den damals nur angedeuteten Sachverhalt explizite klarzulegen.

(Eingegangen 14. März 1919.)

6. *Über das Leuchten der H-Kanalstrahlen;* *von R. v. Hirsch.*

Bereits vor zwei Jahren hat Hr. Vegard[1]) in diesen Annalen eine eingehende Kritik der Versuche veröffentlicht, die ich über den in der Überschrift genannten Gegenstand im Februar 1916 mitgeteilt hatte.[2]) Da ich durch die Zeitumstände solange verhindert war, mich zu dieser sehr ablehnenden Stellungnahme zu äußern, so würde ich auf die Frage nicht mehr zurückkommen, wenn nicht neuere Erscheinungen, insbesondere eine Arbeit von Huch in diesen Annalen[3]) mich veranlaßten, wenigstens einiges nachzuholen. Huch entwickelt nämlich auf Grund der Vegardschen Versuche und in Verfolgung von dessen Ideen eine Theorie des Kanalstrahlenlichts und verspricht, seiner ersten Abhandlung eine zweite[4]) und dritte folgen zu lassen, die insbesondere auch das Farbenverhältnis im Spektrum behandeln sollen, mit dem auch ich mich in den erwähnten Versuchen eingehend beschäftigt habe. Es ist daher an der Zeit, die experimentelle Grundlage möglichst sicherzustellen.

Ich komme also zurück auf die von mir behauptete, von Vegard geleugnete Farbenverschiebung im Licht eines Kanalstrahls beim Durchgang durch ein Magnetfeld. Hr. Vegard bezweifelt die Richtigkeit meiner Versuche, „weil die Abweichungen des Verhältnisses H_α/H_β so klein seien, daß sie den wahrscheinlichen Fehler der Messungen wohl nicht übersteigen", während „das Verhältnis H_β/H_γ verhältnismäßig große Unterschiede zeige"; ein Ergebnis, das auch ich als befremdlich ansehen würde, das aber gar nicht vorliegt. In meiner Arbeit ist von dem Verhältnis H_β/H_γ nirgends die Rede, vielmehr sind neben H_α/H_β noch die Werte H_α/H_γ gegeben, und da auch kein Druckfehler vorliegt, so weiß ich nicht, wie Hr. Vegard auf

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. 52. p. 72. 1917.
2) R. v. Hirsch, Ann. d. Phys. 49. p. 851. 1916.
3) G. Huch, Ann. d. Phys. 57. p. 1. 1918.
4) Inzwischen erschienen; Ann. d. Phys. 58. p. 201. 1919.

die Verwechslung kommt. Um die Frage weiter aufzuhellen, habe ich nunmehr alle drei Größen H_α/H_β, H_α/H_γ, H_β/H_γ aus meinen früheren Versuchen zusammengestellt und ergänze die graphische Darstellung auf p. 860 jener Arbeit durch folgende Zahlentabelle.

Tabelle.

Platten-Nr.	H_α/H_β			H_α/H_γ			H_β/H_γ		
	mit Feld	ohne Feld	Abw. in %	mit Feld	ohne Feld	Abw. in %	mit Feld	ohne Feld	Abw. in %
91	1,00	0,90	− 10	1,32	1,18	− 11	1,32	1,31	− 0,6
92	1,12	1,01	− 10	1,59	1,45	− 9	1,42	1,44	+ 1,5
97	1,01	0,95	− 6						
98	1,07	1,00	− 7						
96	1,11	1,03	− 7						
104	0,68	0,65	− 4	1,04	0,86	− 17	1,53	1,32	−14,0
	0,66	0,64		1,03	0,87		1,56	1,36	
105	0,44	0,40	− 10	0,94	0,85	− 10	2,14	2,13	− 0,5
106	0,64	0,55	− 13	1,38	1,13	− 17	2,16	2,07	− 5,0
	0,68	0,58		1,32	1,11		1,94	1,92	

Ich glaube, man ersieht deutlich, daß der Effekt für H_α/H_γ am stärksten, für H_α/H_β nicht viel geringer, für H_β/H_γ aber nicht mehr klar erkennbar ist, da er hier für drei von den fünf vergleichbaren Platten innerhalb der Versuchsfehler liegt. Alle oben angegebenen Zahlen geben Schwärzungen, nicht Intensitäten, sind aber immer derselben Platte zum Vergleich entnommen und mit unveränderter Empfindlichkeit photometriert, genügen also doch wohl allen Anforderungen eines qualitativen Versuchs. Aus dem allgemeinen Charakter des photometrischen Schwärzungsgesetzes kann man schließen, daß der Gang der Intensitätsverhältnisse mindestens ebenso groß gewesen ist. Es dürfte sich also empfehlen, den Ladungszustand des Strahles nicht als ganz gleichgültig anzusehen, wenn man es unternimmt, eine Theorie des Kanalstrahllichtes zu geben.

Auch theoretische Erwägungen weisen in dieser Richtung; denn wenn man z. B. von dem gerade für die H-Serie so sehr bewährten Bohrschen Atommodell ausgeht, so muß man doch die Möglichkeit ins Auge fassen, daß die lichterzeugenden Elektronen auf die Stabilitätsringe je nach dem Grade der Ionisation verschieden verteilt seien, so daß in einem stark

ionisierten Strahl, in dem also viele Elektronen ganz abgelöst sind, auch die äußeren Ringe gegenüber den inneren bevorzugt wären. Sowie man aber an diese Möglichkeit denkt, das Farbenverhältnis also als ein Verteilungsproblem der verschiedenen Ringe des Bohrmodells ansieht, so wird man nur bei solchen Versuchen einfache Verhältnisse erwarten, bei denen die leuchtenden Massen überhaupt im optischen Gleichgewicht sind, d. h. die Energieverteilung auf die Ringe einem wahrscheinlichsten Zustand entspricht. Daß aber beim Kanalstrahl auf lange Strecken hinter der Kathode kein Gleichgewicht herrscht, lehren die bekannten Versuche von W. Wien.[1])

Diese Überlegung spielt auch bei der Frage der Farbenverschiebung mit dem Druck eine Rolle. Sowohl Vegard und Huch als auch von anderer Seite Beatty[2]) erklären dieselbe jetzt als ein Abklingen der Strahlung von Rot nach Blau; das H_α-Licht soll schneller als die höheren Serienglieder verausgabt werden, so daß die Gesamtfarbe sich nach Blau verschiebt, wenn die Lichtemission der Träger bei vermindertem Druck, also vergrößerter freien Weglänge längere Zeit hindurch ungehindert abklingen kann. Nach Beatty soll bei hohen Drucken, also sehr kurzen freien Leuchtzeiten und bei niedersten Drucken, also vollkommenem Abklingen aller Linien, das Farbenverhältnis vom Druck unabhängig sein und nur zwischen beiden Grenzfällen ein Übergang, d. h. eine Druckabhängigkeit sich zeigen. Beide Extreme wären experimentell festgestellt, das obere von Beatty in einer Geißlerröhre über 2 mm Druck, das untere von Vegard in der vom Kanalstrahl erregten ruhenden Intensität, während die bewegte, infolge der häufigeren Zusammenstöße der rasch bewegten Teilchen den Druckeffekt des Übergangsgebietes aufwiesen.

Wir hätten also das sehr bemerkenswerte Ergebnis, daß die Farbenverteilung in der H-Serie bis auf ein begrenztes Übergangsgebiet vom Druck unabhängig wäre, und da nach allen neueren Versuchen auch die Geschwindigkeit der erregenden Strahlen ohne Einfluß ist[3]), so wäre die Möglichkeit gegeben, typische, von Versuchsbedingungen unbeeinflußte

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 33. p. 871. 1910.
2) R. T. Beatty, Phil. Mag. S. VI. 33. p. 49. 1917.
3) Vgl. z. B. J. Holtsmark, Phys. Zeitschr. 15. p. 605. 1914.

Farbenverteilungen des elektrisch erregten H-Atoms, also sein quantitatives Spektrum zu ermitteln.

Bevor jedoch diese angenehme Aussicht zur Gewißheit wird, bleibt verschiedenes zu bedenken: vom experimentellen Standpunkt, daß Holtsmark[1]) bei Kathodenstrahlerregung eine fortlaufende Druckabhängigkeit der Farbe gefunden hat, auch bei Drucken, für die Vegard bei Kanalstrahlerregung nichts findet; ferner, daß der Versuch von Beatty allem Anschein nach nicht einmal die Forderung erfüllt, mit genügend dünnen Leuchtschichten zu arbeiten, um Absorptionserscheinungen auszuschließen, die leicht alle Besonderheiten überdecken.

Sind also die beiden Grenzfälle experimentell noch unsicher, so fügt die Theorie das Bedenken hinzu, ob der festgestellte Gang des Farbenverhältnisses nur als verschiedenes Abklingen der Linien zu deuten sei; denn der Gleichgewichtszustand der Bohrschen Stabilitätsringe kann sehr wohl selbst vom Druck abhängig sein. Auch wird sich diese Frage schwerlich entscheiden lassen, solange man überhaupt keine Leuchtmassen im optischen Gleichgewicht, sondern die ungenügend definierten Gebilde einer Kanalstrahl- oder Geißlerröhre als Lichtquelle wählt. Die Sachlage verlangt also nach dem Experiment, das auszuführen ich aber zurzeit nicht in der Lage bin; daher muß ich mich auf den gegebenen Hinweis beschränken.

---

1) J. Holtsmark, Phys. Zeitschr. 15. p. 605. 1914.

(Eingegangen 11. März 1919.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

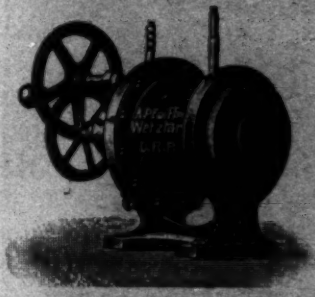
Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

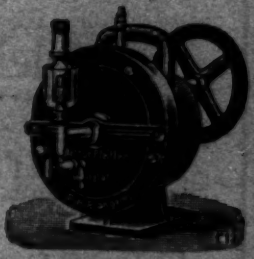
Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P. — **System Gaede, D.R.P. angemeldet**



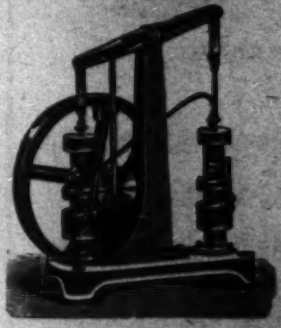
Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.



Vakuummeter u. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.



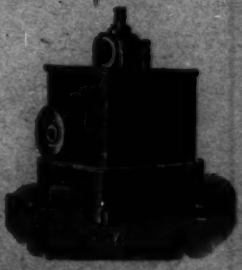
Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

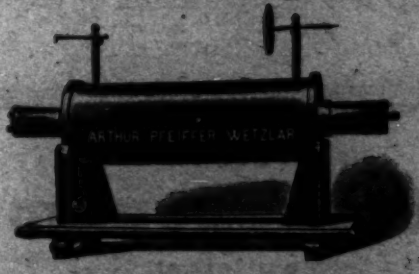
Kompressionsluftpumpen.



Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene

Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

		Seite
1.	Kurt Bennewitz. Über den Verdampfungsvorgang . . .	193
2.	O. Stern und M. Volmer. Sind die Abweichungen der Atomgewichte von der Ganzzahligkeit durch Isotopie erklärbar? .	225
3.	Fritz Banneitz. Messung der Dielektrizitätskonstanten von Mischkörpern mit Hilfe einer Resonanzmethode für Kapazitätsmessungen	239
4.	C. Christiansen. Elektrizitätserregung beim Zerspritzen von Flüssigkeiten (Balloelektrizität)	280

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1919. № 11.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 59.

1. *Über den Verdampfungsvorgang;* *von Kurt Bennewitz.*

Während die thermodynamische Behandlung des Verdampfungsprozesses in letzter Zeit zu einem gewissen Abschluß gelangt ist, kann die kinetische Ableitung noch nicht als völlig geklärt gelten. Erstere stützt sich fast ausschließlich auf die drei Hauptsätze, letztere dagegen erfordert immer eine Anzahl mehr oder weniger gesicherter Hypothesen. Damit hängt es auch zusammen, daß die Thermodynamik zwar immer zu richtigen Resultaten führt, dabei jedoch an einen engen Bezirk gebunden ist, der ihr nicht gestattet, in die Einzelheiten eines Vorgangs hineinzuleuchten, während dies der Kinetik besser gelingt. Die Theorie der spezifischen Wärme, das Debyesche T^3-Gesetz, die Theorie der Gasentartung, die Definition der chemischen Konstanten sind Beispiele dafür.

Die kinetische Ableitung der Dampfdruckformel ist von mehreren Autoren in Angriff genommen worden, unter anderen von H. Tetrode[1]), O. Sackur[2]), O. Stern[3]) und Planck.[4]) Alle diese gehen — ausgesprochen oder nicht — von der Annahme aus, daß die Zahl der aus einem gesättigten Dampf auf das Kondensat auftreffenden Moleküle gleich der Zahl der von diesem absorbierten ist, das heißt, daß im allgemeinen keine Reflexion solcher Moleküle eintritt. Schon bei Boltzmann und Gibbs findet man diese Annahme. Experimentell bestätigt war sie bisher noch nicht.

Mit dieser Bestätigung beschäftigt sich nun der erste Teil der folgenden Abhandlung. Dieser Teil ist bereits in den

1) H. Tetrode, Ann. d. Phys. 38. p. 434; 39. p. 255. 1912.

2) O. Sackur, Nernst-Festschrift, p. 405. 1912; Ann. d. Phys. 40. p. 67. 1913.

3) O. Stern, Phys. Zeitschr. 14. p. 629. 1913.

4) M. Planck, Vorträge über die kin. Theorie der Materie usw., p. 3. Göttingen 1914.

Jahren 1913/14 in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. P. Winternitz entstanden; eine Veröffentlichung wurde durch den Krieg verhindert.[1]) In den folgenden Abschnitten soll die kinetische Ableitung der Dampfdruckgleichung einatomiger fester Körper von einem neuen Gesichtspunkt aus betrachtet werden.

I. Experimentelle Bestimmung des Emissionskoeffizienten.

§ 1. Allgemeines.

Im Gleichgewichtszustand eines aus Kondensat und gesättigtem Dampf bestehenden Systems muß die Anzahl n_e der pro Zeit- und Flächeneinheit emittierten Moleküle des Kondensats gleich sein der aus dem Dampf unter gleichen Bedingungen absorbierten Anzahl n_a. Letztere bildet die Differenz der überhaupt auftreffenden Zahl n, vermindert um die Zahl n_r der direkt reflektierten Moleküle. Als Emissionskoeffizient bezeichnen wir nun die Größe η

$$\eta = \frac{n_e}{n} = \frac{n_a}{n} = \frac{n_a}{n_a + n_r}. \tag{1}$$

Die Größe n läßt sich bekanntlich aus dem Maxwellschen Verteilungssatz durch Integration ermitteln. Man erhält für die in der Zeit dt eine Fläche dF in einer Richtung durchsetzende Molekülzahl n den Wert:

$$n = \frac{1}{4} N \bar{c}\, dF\, dt, \tag{2}$$

wo N die Zahl der im Kubikzentimeter vorhandenen Moleküle, $\bar{c}$ die mittlere Geschwindigkeit derselben bedeutet. Es gelten ferner die Gleichungen:

$$\left\{\begin{aligned} \bar{c} &= \frac{2 c_w}{\sqrt{\pi}}, \\ c_w^2 &= \frac{2}{3} \overline{c^2}, \\ \frac{1}{3} M \overline{c^2} &= RT = pV \quad \text{und} \\ NV &= N_0, \end{aligned}\right. \tag{3}$$

wo c_w die wahrscheinliche Geschwindigkeit, $\overline{c^2}$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat, M das Molekulargewicht und N_0 die Molekülzahl im Mol bedeuten. Aus der Vereinigung aller dieser Gleichungen (3) mit Gleichung (2) ergibt sich:

1) Eine 1915 erschienene Arbeit von M. Knudsen, Ann. d. Phys. 47. p. 697, wurde dem Verfasser erst nachträglich bekannt.

$$n = pN_0 \frac{dF \cdot dt}{\sqrt{2\pi RTM}}.$$

Damit ist n bekannt.

Die zweite Größe n_s der Gleichung (1) läßt sich nun messen, wenn es gelingt, die emittierten Moleküle sofort aufzufangen, bevor sie wieder auf die emittierende Fläche zurückgeworfen werden können. Man hat zu diesem Zweck also die absolute Verdampfungsgeschwindigkeit ins Vakuum zu bestimmen.

Am besten geht man dabei so vor, daß man dem zu verdampfenden Körper einer bestimmten Temperatur einen zweiten im Vakuum gegenüberstellt, dessen Temperatur so niedrig ist daß er selber keinen meßbaren Dampf aussendet, sondern alle auftreffenden Moleküle auf sich kondensiert. Den Abstand beider muß man so klein wählen, daß er wesentlich unterhalb der freien Weglänge des betreffenden Dampfes liegt, um Zusammenstöße möglichst zu vermeiden. Bei einem Druck von 0,01 mm hat die freie Weglänge eine Größenordnung von etwa 7 mm. Unsere Messungen erstreckten sich auf Druckgrößen von der Ordnung 0,001 mm, während der Abstand der beiden Körper etwa 3 mm betrug. Eine Gefahr in dieser Hinsicht war also nicht zu befürchten.

Des weiteren kam der Umstand in Betracht, daß das sehr große Temperaturgefälle von mehreren Hundert Grad auf der Strecke von 3 mm die Temperaturmessung an der Oberfläche des verdampfenden Körpers in Frage stellte. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß eine gute Absorbtion am Gegenkörper nur dann eintrat, wenn er sehr tief abgekühlt wurde; während theoretisch eine Temperaturdifferenz von etwa 50° völlig genügt hätte, mußte diese in der Praxis auf etwa 200° erhöht werden. Der Grund hierfür ist noch nicht geklärt. Berechnungen über den Wärmeabfall des Systems infolge Leitung sowie Strahlung ergaben zwar das Resultat, daß bei gutem metallischen Kontakt des zur Temperaturmessung des Kondensats verwandten Thermoelements mit diesem ein wesentlicher Fehler nicht zu befürchten war; tatsächlich bestand jedoch hierin eine erhebliche praktische Schwierigkeit, die erst durch viele Versuche überwunden wurde. Alle möglicherweise auftretenden Fehler haben die Tendenz, den Wert n_s zu klein erscheinen zu lassen.

Unter Berücksichtigung oben erwähnter Umstände entstand schließlich folgender Apparat.

§ 2. Versuchsanordnung.

Ein an das Vakuum angeschlossener vertikaler Glaszylinder *A* (Fig. 1) besitzt unten einen Schliff, in den ein Sockel *B* eingeführt ist. Dieser trägt die Heizvorrichtung *C*, bestehend aus einer Spule von Widerstandsdraht. Da einerseits flüssiges Quecksilber, andrerseits festes Cadmium gemessen werden sollte, mußten die Aufnahmebehälter verschieden ausgeführt werden. Das Gefäß für Quecksilber besteht aus einem Glasbecher, der in die Spule hineingesetzt wird. Das Thermoelement sitzt in einem Glasröhrchen mit äußerst dünnen Wänden; es enthält des besseren Kontakts wegen etwas Quecksilber. Dieses Röhrchen wird einfach in das zu messende Quecksilber hineingetaucht. Für die Messung des Cadmiums wird ein Messingzylinder *F* verwendet, in dessen oberen Boden eine Scheibe *G* reinsten käuflichen Cadmiums hineingepreßt ist. Seitlich in diese Scheibe ist ein Loch *E* gebohrt, das zur Aufnahme des Thermoelements dient. Dies besteht hier aus einem Silberröhrchen, in das die Thermodrahtenden eingelötet sind. Es läßt sich fest in die Bohrung des Cadmiums hineinpressen, so daß ein guter Kontakt sicher erreicht wird. Die Zuführung sämtlicher Drähte erfolgt durch den Sockel *B*.

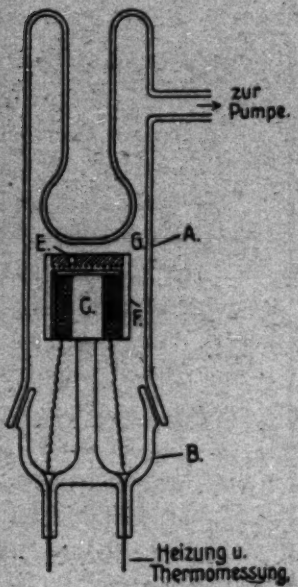


Fig. 1.

Als absorbierender Gegenkörper wird ein Glaskolben *G* verwandt, der oben in den Zylinder *A* eingeblasen ist. Er besteht aus dünnem Glas und hat einen flachen Boden. Dieser Kolben dient zur Aufnahme flüssiger Luft. Der Abstand des Bodens von der Oberfläche des zu messenden Metalls beträgt 3 mm.

Zur Herstellung des Vakuums diente eine rotierende Quecksilberpumpe; Feuchtigkeit wurde durch Phosphorpentoxyd beseitigt. Da jedoch das erreichte Vakuum, das durch ein McLeod kontrolliert wurde, nicht ausreichte, wurde bei den späteren Versuchen Holzkohle mit flüssiger Luft verwandt. Das damit erzielte Vakuum entzog sich der Messung durch das McLeod. Über die Heizregulierung und die Thermomessung ist nichts besonderes zu bemerken.

§ 8. Versuche.

A. *Cadmium.* Die ersten Versuche fanden mit Cadmium statt. Ein zuerst versuchtes Verfahren, dies in Form von elektrisch geheizten Drähten zu verwenden und die Temperaturmessung durch eine Widerstandsmessung auszuführen, mußte fallen gelassen werden, da sich durch die Verdampfung der Widerstand selber veränderte und die Temperatur des Drahtes keineswegs gleichmäßig zu erhalten war. Die Messungen wurden also in der oben beschriebenen Form ausgeführt. Der das Cadmium tragende Zylinderboden wurde kurz vor dem Versuch auf der Drehbank sauber abgedreht, so daß eine spiegelnde Fläche erzielt wurde. Nach der sehr genauen Wägung (Feuchtigkeit!) wurde der Apparat zusammengesetzt. Alsdann begann das Evakuieren, das über Stunden fortgesetzt wurde; als später das Hochvakuum mit Holzkohle hergestellt wurde, kürzte sich die Wartezeit erheblich ab. Zeigte das McLeod einen Stand von 1 mm, was der Größenordnung nach einem Vakuum von 0,001 mm entsprach, so wurde der Heizstrom geschlossen. Die Heizung erfolgte so rasch und die Wärmeleitung im Heizgefäß war so günstig, daß die Zeit vom Auftreten eines wahrnehmbaren Dampfdruckes bis zur konstanten Beobachtungstemperatur nur ein bis zwei Minuten dauerte; die während dieser Zeit schon stattfindende Verdampfung, die nur einige Prozent betrug, wurde nachträglich bei Auswertung der Temperatur und Zeitdauer berücksichtigt. Gleichzeitig mit dem Schließen des Heizstromes wurde das Absortionsgefäß *G* mit flüssiger Luft gefüllt. Während der Verdampfung selber wurde die Temperatur reguliert und alle Minuten notiert. Die Unterbrechung der Verdampfung wurde dadurch herbeigeführt, daß nach Ausschaltung des Heizstromes im gegebenen Moment

Wasserstoff in das Verdampfungsgefäß gelassen wurde. Die sofort eintretende Drucksteigerung verhinderte vollkommen ein Nachverdampfen; außerdem kühlte sich der Meßkörper infolge der Nähe der flüssigen Luft fast augenblicklich ab. Wasserstoff wurde deswegen gewählt, um ein immerhin mögliches Oxydieren zu vermeiden. Schließlich wurde der Meßkörper, nachdem er im Exsikkator seine normale Temperatur angenommen hatte, zurückgewogen. Die Gewichtsverluste betrugen etwa 10 bis 100 mg. Die Versuchsdauern waren 30 bis 180 Minuten. Die vorher spiegelnde Fläche des Cadmiums zeigte nachher kristallinisches Gefüge bei glatter Oberfläche. Der Gegenkörper besaß einen blanken Cadmiumspiegel.

Die Berechnung erfolgte nach der Gleichung:

$$(5) \qquad p' = \frac{\Delta}{F \cdot Z}\sqrt{\frac{2\pi R T}{M}} = \eta p, \quad \text{also} \quad \eta = \frac{p'}{p},$$

wo Δ den Gewichtsverlust, F die Oberfläche, Z die Zeit und p' den daraus ermittelten scheinbaren Druck, p dagegen den als bekannt vorausgesetzten wirklichen Dampfdruck bezeichnet. Dies ergibt sich aus Gleichung (1) und (4).

Was den Dampfdruck p betrifft, so lag für Cadmium leider wenig brauchbares Material vor. Andrerseits waren wir auf Cadmium angewiesen, da es das einzige feste Metall mit niedrigem Siedepunkt ist, das sicher einatomig ist und gleichzeitig nicht merklich an der Luft oxydiert.

Die Dampfdruckdaten von Barus[1]) waren für unsere Zwecke kaum verwendbar, da sie erst bei 549° C. beginnen, während unsere Messungen in der Gegend von 200° lagen. Außerdem sind sie gerade im tieferen Gebiet recht schwankend, so daß eine Extrapolation nicht gut möglich ist. Die spezifischen Wärmen über 300° sind ebenfalls unbekannt. Nun lagen außerdem noch folgende Werte vor, die Herr Liebig am Phys.-Chem. Institut Berlin mit Hilfe der Strömungsmethode gemessen hatte, die jedoch bisher nicht veröffentlicht sind.

1. $t = 218°$ C., $p = 1{,}86 \cdot 10^{-3}$ mm Hg,
2. $t = 255°$ „ $p = 8{,}84 \cdot 10^{-3}$ „ „
3. $t = 300{,}9°$ „ $p = 52{,}6 \cdot 10^{-3}$ „ „

1) C. Barus, vgl. Tabellen von Landolt-Börnstein.

Berechnet man aus diesen Werten λ, so folgt:

$$\lambda_{237} = 21680 \text{ cal}, \quad \lambda_{278} = 23320 \text{ cal},$$

wenn man erstens 1. und 2., zweitens 2. und 3. kombiniert. Das ist aber nicht gut möglich. Da man nämlich $C_p = 4{,}96$ und $c \sim 6{,}8$ bei diesen Temperaturen ansetzen kann, sollte

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta T} = C_p - c = -1{,}84$$

folgen, d. h. die Verdampfungswärme sollte mit steigender Temperatur fallen. Außerdem kann man aus den Angaben von Barus die Verdampfungswärme beim abs. Nullpunkt auf 25000 bis 26000 cal schätzen, was sich mit obigen Zahlen nicht verträgt. In Anbetracht nun, daß bei der Strömungsmethode sehr kleine Drucke Schwierigkeiten bereiten, und daß höhere Drucke sehr viel genauer zu messen sind, wird die Annahme gemacht, daß die Werte 2. und 3. auch schon infolge ihrer plausiblen Wärmetönung richtig sind, und nur 1. herausfällt. Mit Hilfe der letzten Gleichung wird dann ein mittleres $\lambda_{237} = 23423$ cal gefunden, und mit diesem vom Wert $t = 255°$ herunter gerechnet. Man erhält alsdann folgende Dampfdrucktabelle für Cadmium:

Tabelle 1.

$t°$	p	
177	$1{,}84 \cdot 10^{-4}$	
187	$3{,}25 \cdot 10^{-4}$	Für $t = 218°$ wird
197	$5{,}60 \cdot 10^{-4}$	$p = 16{,}4 \cdot 10^{-4}$, statt
207	$9{,}44 \cdot 10^{-4}$	$18{,}6 \cdot 10^{-4}$ bei Liebig.
217	$15{,}6 \cdot 10^{-4}$	Diese Abweichung ist
227	$25{,}3 \cdot 10^{-4}$	wohl denkbar.
237	$40{,}2 \cdot 10^{-4}$	
247	$62{,}7 \cdot 10^{-4}$	
[255]	[$88{,}4 \cdot 10^{-4}$ (Liebig)]	

Mangels besserer Daten müssen wir uns mit den obigen als den wahrscheinlichsten begnügen.

Die ersten Versuche verliefen nun überraschend ungünstig, insofern als gegen die Erwartung ein sehr kleiner Wert für η gefunden wurde, der noch dazu stark schwankte; η lag zwischen 1/10 und 1/100, statt wie erwartet bei 1. Als Grund hierfür wurde nach vielen Mißerfolgen die Behandlung der Cadmiumoberfläche gefunden. Es stellte sich nämlich heraus, daß man

bei Benutzung solcher Drehstähle, die einmal eingefettet waren, trotz ihrer sorgfältigen Reinigung völlig unbrauchbare Oberflächen erhielt. Nachdem dies erkannt war, wurden Spezialstähle verwandt, die durch Erhitzen von allen Öl- und Fettresten befreit wurden; überhaupt wurde auf das Abdrehen die höchste Sorgfalt verwandt. Darauf zeigte sich ein erheblicher Fortschritt.

Im folgenden sind nun einige Daten angegeben. Da alle Fehlerquellen nach derselben Seite liegen (schlechte Oberfläche, Temperaturbeeinflussung durch die flüssige Luft, mangelndes Vakuum), wäre es unangebracht, Mittelwerte zu bilden. Man muß also die Werte bevorzugen, bei denen η möglichst groß ist. Nur solche Versuche können als gelungen bezeichnet werden.

Tabelle 2.

t	T(abs.)	Δ(g)	F(cm^2)	Z(sec)	$p' \cdot 10^4$	$p \cdot 10^4$	η
198,5	471,6	0,02875	8,48$_0$	1140	2,56	6,05	0,423
203,8	476,9	0,01782	1,88$_2$	1080	3,10	7,98	0,388
213,3	486,4	0,05401	3,568	660	8,18	12,94	0,632
234,5	507,6	0,07207	1,88$_0$	600	23,28	35,81	0,650

Δ = Gewichtsabnahme, p' = scheinbarer Druck,
F = Oberfläche, p = wirklicher Druck,
Z = Versuchsdauer, $\eta = p'/p$.

Während früher η den Wert 0,01 bis 0,1 hatte, ist er nunmehr auf 0,65 gestiegen. Eine weitere Steigerung war auf die angegebene Art nicht zu erzielen. Immerhin wenn man die Abhängigkeit des Wertes von der Behandlung der Oberfläche beobachtete, mußte man notwendig zu der Ansicht kommen, daß das noch vorhandene Defizit nur auf Kosten der Unreinheit der Fläche zu rechnen war. Um nun diesen Fehler zu beseitigen, verließen wir das Cadmium und wandten uns dem Quecksilber zu, dessen Reinigung weniger Schwierigkeiten zu bieten schien. Freilich konnten wir dieses nur in flüssiger Form verwenden, da sein Dampfdruck im festen Zustand viel zu klein ist.

B. *Quecksilber.* Das Gefäß zur Aufnahme desselben wurde bereits oben beschrieben. Der Versuch ging in ganz ähnlicher Weise vor sich wie beim Cadmium, nur waren die Tempera-

turen wesentlich niedrigere (10 bis 25°). Ein besonderer Kunstgriff wurde bei der Herausnahme des Gefäßes zum Wägen benutzt. Da nämlich durch Ungeschicklichkeit leicht etwas Quecksilber verloren gehen konnte, ließen wir dieses zuvor gefrieren, was infolge der Nähe der flüssigen Luft von selber geschah. Außerdem dauerte bei diesen Versuchen die Einstellung der Temperatur etwas länger, da das Glasgefäß die Wärmeleitung verzögerte. Damit nun nicht schon beim Evakuieren eine Verdampfung (bei Zimmertemperatur) eintrat, wurde die flüssige Luft bereits vorher hineingefüllt. Dies geschah aber erst, nachdem die im Verdampfungsgefäß anfangs enthaltene Feuchtigkeit durch mehrmaliges schwaches Evakuieren und Einströmenlassen trockener Luft beseitigt war.

Die ersten Versuche ergaben wieder das alte trübe Bild: $\eta = \frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$, obgleich reinstes käufliches Quecksilber „Kahlbaum" verwendet wurde. Durch die früheren Erfahrungen belehrt, gingen wir sofort zur Destillation desselben über. Dadurch besserte sich das Resultat; aber erst nach häufig wiederholter Destillation im Vakuum gelang es uns, folgende Werte zu finden:

Tabelle 3.

t	T(abs.)	Δ(g)	F(cm²)	Z(sec)	$p' \cdot 10^4$	$p \cdot 10^4$	η
12,8	285,9	0,0654	2,350	1140	5,00	6,20	0,806
14,1	287,2	0,0929	2,350	1785	4,55	6,98	0,651
15,2	288,3	0,0920	2,350	960	8,38	7,71	1,085
16,4	289,5	0,0820	2,350	1080	6,67	8,57	0,777
16,6	289,7	0,1010	2,350	1200	7,40	8,33	0,888
19,3	292,4	0,2044	2,350	2400	7,50	11,20	0,670

Für p wurden die Werte von Hertz[1]) mit Benutzung derjenigen von Knudsen[2]) interpoliert. Wie man erkennt, nähert sich η der 1 und erreicht sie in einem Falle sogar. Aber auch die andern Werte zeigen die deutliche Tendenz nach oben gegenüber Cadmium. Dies ließ sich aber lediglich durch die Reinigung erzielen, die beim Cadmium nicht möglich war. Wir dürfen aus allem den Schluß ziehen, daß bei beiden

1) H. Hertz, Wied. Ann. 17. p. 193. 1882.
2) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 29. p. 184. 1909.

Stoffen der Emissionskoeffizient gleich 1 ist oder ihm doch zum mindesten sehr nahe kommt.

Es erhebt sich nun noch die Frage, ob er etwa von der Temperatur abhängt. Aus den Versuchen läßt sich das mit Deutlichkeit nicht sagen, da das Intervall zu klein ist. Leider läßt es sich kaum weiter ausdehnen. Aber aus späteren prinzipiellen Überlegungen heraus wird dies sehr unwahrscheinlich; η dürfte mithin bei allen Temperaturen seinen Wert behalten.

Nachdem dies einmal festgestellt ist, könnte man versucht sein, obige Methode zu Dampfdruckmessungen auszubauen, Es kann jedoch nur davon abgeraten werden, da die Knudsensche[1]) Methode weit überlegen ist. Was hier gemessen wurde, ist die absolute Verdampfungsgeschwindigkeit.

Diese ist recht beträchtlich; interessehalber sei ein Beispiel angeführt: Eine Quecksilberoberfläche von 1 cm^2 verdampft in 5 Stunden etwa 1 g ins Vakuum, und zwar bei Zimmertemperatur. Die Verdampfung unter Atmosphärendruck ist in dieser Zeit nicht meßbar.

II. Aufstellung einer Dampfdruckgleichung auf spezieller Grundlage.

§ 4. Näherungsgleichung für hohe Temperatur.

Im ersten Abschnitt wurde gezeigt, daß der Koeffizient η der Gleichung (1) jedenfalls keinen von 1 erheblich verschiedenen Wert besitzt, ein Resultat, das wir im folgenden verallgemeinern zu der Annahme, daß er tatsächlich immer gleich 1 ist. Um nun zu einer Dampfdruckformel zu gelangen, benötigen wir noch die dynamische Ableitung der Größe n_s, d. h. der pro Zeit- und Flächenelement vom Kondensat emittierten Moleküle.

Planck[2]) hat versucht, n_s darzustellen auf Grund der Annahme, daß eine Emission nur dann eintritt, wenn die Schwingungsenergie ein gewisses ganzes Vielfaches von $h\nu$ geworden ist. Diese Annahme entspricht bekanntlich derjenigen, die sich auf dem Gebiet der Strahlung und der Elektronenschwingungen so gut bewährt hat. Wir wollen uns ihrer eben-

1) M. Knudsen, l. c.
2) M. Planck, l. c.

falls bedienen, wobei wir jedoch der Einfachheit halber auf die ursprüngliche Darstellung der Energieverteilung, wie sie Einstein benutzte, und nicht auf die an sich richtigere Debyes zurückgreifen. Worauf es in dieser Arbeit hauptsächlich ankommt, ist, zu zeigen, daß der bei Planck noch offen gelassene Begriff der Zugehörigkeit zur Oberfläche sich durch eine sehr naheliegende Betrachtung ergibt, so daß nicht nur ein der Emission proportionaler Ausdruck, sondern der Wert n_s selber erhalten wird. Wenn wir uns hier nur mit einer näherungsweisen Durchführung dieses Gedankens begnügen, so scheint er trotzdem einer Verallgemeinerung zugänglich zu sein. Wir wollen also versuchen, den Begriff der Oberfläche eines festen Körpers zu definieren.

Der Wert n_s setzt sich aus zwei Faktoren zusammen; erstens der Anzahl A der überhaupt an der Bildung der jeweiligen Oberfläche beteiligten Moleküle und zweitens dem Bruchteil B, der das Verhältnis der mit einer Schwingungsenergie bzw. der Z-Komponente größer als $q\,h\,\nu$ begabten Moleküle zu den überhaupt vorhandenen angibt.

Zur Berechnung der Anzahl A der Oberflächen bildenden Moleküle wäre es gänzlich falsch, etwa aus der Vorstellung einer kubischen Lagerung heraus diese gleichzusetzen der in einer Elementarschicht von molekularer Tiefe enthaltenen Q, wo sich

$$Q = \left(\frac{\sigma N_0}{M}\right)^{2/3} dF \tag{6}$$

ergeben würde, wenn σ das spez. Gewicht, N_0 die Molekularzahl pro Mol und M das Molekulargewicht bedeutet. Wir müssen vielmehr annehmen, daß wahrscheinlich eine größere Anzahl von Schichten mitwirken.

Findet nun eine wirkliche Verdampfung statt, etwa im Sinne der in § 1 beschriebenen Versuche, bei denen der feste Körper als solcher verschwindet, so wird die Oberfläche durch immer neue Moleküle gebildet; wenn also der Ausdruck A überhaupt einen Sinn haben soll, so muß er noch eine Zeitbestimmung enthalten. Da eine Emission nur im Augenblick der größten positiven Elongation in der Z-Komponente eintreten kann und dieser Zustand während einer Schwingungsdauer τ einmal eintritt, müssen wir τ als Zeitelement zugrunde

legen und definieren A folgendermaßen: A ist diejenige Zahl von Molekülen, die, falls letztere sämtlich eine Z-Energie größer als $qh\nu$ besäßen, in der Zeit τ durch das Flächenelement dF austreten würden. Stellen wir uns die Moleküle als räumlich ausgedehnte Gebilde vor, die in verhältnismäßig weiten Zwischenräumen von einander gelagert sind, so überdecken diejenigen der oberen Schichten die tieferliegenden nicht vollständig, und A umfaßt alle diejenigen, die vom Dampfraum aus sozusagen sichtbar sind. Ist $\overline{\Phi}$ der in der xy-Ebene (Oberflächenebene) genommene Mittelwert eines Molekülquerschnitts, so ist also

$$A = \frac{\nu}{\overline{\Phi}} dt\, dF, \text{ wo } \nu = \frac{1}{\tau}. \tag{7}$$

Nun führen wir folgende Hypothese ein: *Der Querschnitt $\overline{\Phi}$, die „wirksame Oberfläche des Moleküls", ist gleich der Projektion des Flächenmittels, das es auf seiner pseudozyklischen Bahn in der Schwingungsdauer τ umschreibt, auf die als Ebene gedachte Grenze (Oberfläche) des Körpers, wobei das Molekül selber als ausdehnungslos angesehen wird.*

Die Größe $\overline{\Phi}$ wollen wir nun näherungsweise berechnen. Wir betrachten die Projektion eines schwingenden Moleküls auf die xy-Ebene und zerlegen die Bewegung in die x- und y-Komponenten. Ihre Gleichungen lauten:

$$x = a \sin 2\pi \frac{t}{\tau}$$

$$y = b \sin(2\pi \frac{t}{\tau} + \varphi),$$

wo φ die Phasenverschiebung ist. Die Bahngleichung lautet:

$$y = b \sin(\arcsin \frac{x}{a} + \varphi).$$

Für den Flächeninhalt dieser Ellipse ergibt sich:

$$J = \oint y\, dx = ab\pi \sin\varphi. \tag{8}$$

Wir nehmen nun vorläufig einmal an, daß $\varphi = \pi/2$ und $a = b$ ist; dann artet die Bahn in einen Kreis vom Radius r aus und $J = r^2\pi$. Haben wir nun viele solcher Bahnen, so wird ihr Mittelwert $\overline{J} = \overline{r^2}\pi$. Diese Größe wollen wir fürs erste mit $\overline{\Phi}$ identifizieren. Also $\overline{\Phi} = \overline{r^2}\pi$.

Nun läßt sich die Gesamtenergie eines schwingenden Moleküls bzw. der xy-Ebene ausdrücken durch $E = fr^2$, wo f die Direktionskraft bedeutet. Diese eliminieren wir durch die bekannte Gleichung:

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{f}{m}},$$

und erhalten

$$E = 4\pi^2\nu^2 m \cdot r^2, \tag{9}$$

Andrerseits ist die Energie eines Moleküls bei Berücksichtigung zweier Freiheitsgrade:

$$E = 2kT, \tag{10}$$

wenn wir uns auf Temperaturen beschränken, bei denen das Dulong-Petitsche Gesetz gilt. Aus (9) und (10) folgt:

$$\overline{r^2}\pi = \frac{kT}{2\pi\nu^2 m}. \tag{11}$$

Die überstrichene Größe bedeutet, daß wir nunmehr wieder zur Mittelwertbildung übergehen. Schließlich können wir noch mit N_0 erweitern und erhalten mit oben:

$$\overline{\Phi} = \frac{RT}{2\pi\nu^2 M} \tag{12}$$

als Ausdruck für die mittlere „wirksame Fläche" eines Moleküls. Mit (7) ergibt das:

$$A = \frac{2\pi\nu^2 M}{RT} \cdot dt\,dF. \tag{13}$$

Mit diesem provisorischen Werte wollen wir zuerst weiterrechnen und erst später auf Verbesserungen eingehen.

Den zweiten Faktor B von n_q, das Verhältnis der Anzahl n_q der mit einer Z-Energie größer als $qh\nu$ begabten Moleküle zu der n_0 der überhaupt vorhandenen läßt sich folgendermaßen berechnen.[1]) Von n_0 Molekülen besitzen $n_0 - n_q$ eine Energie (bezogen auf die Z-Komponente) kleiner oder gleich $qh\nu$. Es ist

$$n_0 - n_q = n_0\left(1 - e^{-\frac{qh\nu}{k_0}}\right), \tag{14}$$

1) Vgl. W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie, 17. p. 265. 1911.

wo E_0 die mittlere Energie ist und

$$E_0 = \frac{RT}{N_0}. \tag{14a}$$

Es folgt:

$$n_q = n_0 e^{-\frac{q h \nu N_0}{RT}}. \tag{15}$$

Da nun

$$h = \frac{R\beta}{N_0},$$

so ergibt sich:

$$B = \frac{n_q}{n_0} = e^{-\frac{q\beta\nu}{T}}. \tag{16}$$

Wir erhalten somit für die in der Zeit dt vom Flächenelement dF emittierte Anzahl von Molekülen:

$$n_e = A \cdot B = \frac{2\pi\nu^3 M}{RT} \cdot e^{-\frac{q\beta\nu}{T}} dt\, dF. \tag{17}$$

Mit Gleichung (1) und (4) ergibt das unter Berücksichtigung, daß wir $\eta = 1$ setzen dürfen:

$$\frac{2\pi\nu^3 M}{RT} \cdot e^{-\frac{q\beta\nu}{T}} dt\, dF = pN_0 \frac{dF \cdot dt}{\sqrt{2\pi RTM}}, \tag{17a}$$

oder

$$p = \frac{(2\pi M)^{3/2}\nu^3}{N_0 R^{1/2}} \cdot T^{-1/2} \cdot e^{-\frac{q\beta\nu}{T}}. \tag{18}$$

Führen wir noch

$$\lambda'_0 = qR\beta\nu \tag{19}$$

ein und logarithmieren, so folgt:

$$\ln p = -\frac{\lambda'_0}{RT} - \frac{1}{2}\ln T + \ln\left[\frac{(2\pi M)^{3/2}\nu^3}{N_0 R^{1/2}}\right]; \tag{20}$$

Das ist aber dieselbe Gleichung, die O. Stern[1]) und vor ihm Sackur und Tetrode auf gänzlich anderem Wege gefunden haben und die sich unter gewissen Einschränkungen recht gut den Beobachtungen anpaßt. Im Grunde liegt hierin ein Beweis für die Bemerkung Sterns, daß jedes mit den mechanischen Prinzipien im Einklange befindliche Modell zu dieser Gleichung

1) O. Stern, Phys. Zeitschr. 14. p. 629. 1913.

führen müsse. Naturgemäß gilt die Gleichung nur für hohe Temperaturen. Wie sie in die allgemeinere überzuführen ist, hat Nernst[1]) gezeigt. Erweitern wir Gleichung (18) mit $(\beta\nu/\tau)^3$, so erhalten wir:

$$p = \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \cdot T^{5/2} \cdot \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^3 \cdot e^{-\frac{\vartheta\beta\nu}{T}}. \tag{18a}$$

Der Logarithmus des ersten Faktors ist die chemische Konstante.

Wir dürfen jedoch nicht übersehen, daß wir bei der Ableitung einige willkürliche Vereinfachungen vorgenommen haben. Es fragt sich nun, ob bei exakter Rechnung ebenfalls obiges Resultat erhalten wird. Es ist sogar von vornherein nicht unwahrscheinlich, daß die anzubringenden Verbesserungen zu einem exakteren Resultat führen.

Wir haben für die Schwingungen in der X- und Y-Achse eine Phasendifferenz von $\pi/2$ gesetzt. Bei näherer Betrachtung stellt das einen Widersinn dar. Da das Molekül nämlich räumliche Schwingungen ausführt, sind die drei Hauptebenen (xy, yz, zx) völlig gleichberechtigt. Würden wir nun fordern, daß in jeder dieser Ebenen eine solche Phasendifferenz von $\pi/2$ auftritt, so ist das gar nicht erfüllbar. Wir sehen uns also gezwungen, diese Bedingung fallen zu lassen und die Schwingungen als vollständig unabhängig voneinander zu betrachten. Ebenso dürfen wir nicht ohne weiteres $a = b$ setzen.

Aus (8) erhalten wir dann durch weitere Mittelwertbildung:

$$J = \frac{2}{\pi} ab\pi \int_0^{\pi/2} \sin\varphi d\varphi = 2ab; \tag{21}$$

statt πab. Der Wert für $\overline{\Phi}$ aus Gleichung (12) wäre also mit $2/\pi$ zu multiplizieren. Die Änderung ist jedenfalls nicht sehr groß. Eins aber kann als sicher gelten. Gleichgültig, wie man die Mittelwertbildung für die „wirksame Fläche $\overline{\Phi}$" auch durchführt, formell enthält sie immer das Glied $RT/\nu^2 M$, und lediglich der Faktor erfährt eine Änderung. Das dürfte auch wohl der Grund sein, daß die einzelnen Autoren für die chemische Konstante immer dieselbe Form, häufig aber abweichende Faktoren erhalten.

---

1) W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes. p. 142.

Wenn die hier zugrunde gelegte Auffassung von der „wirksamen Fläche" einen Fortschritt gegenüber den bisherigen Darstellungen bedeuten soll, so muß sie mehr leisten; denn die Ableitung obiger Formel war bereits Stern auf Grundlage der klassischen Kinetik gelungen. Es fragt sich, ob sich die Anschauung auch bewährt, wenn wir zu tieferen Temperaturen, d. h. in das Gebiet der Quanten übergehen. Im folgenden wollen wir nun eine etwas allgemeinere Ableitung geben, bei der wir mit den obigen Vernachlässigungen gleichzeitig eine der Quantentheorie entsprechende Temperaturkorrektion berücksichtigen. Ganz allgemein ist sie jedoch nicht, indem wir das Spektrum der ν-Werte nicht beachten, und zwar lediglich aus rechnerischen Gründen.

§ 5. Näherungsgleichung für tiefere Temperaturen.

Wir betrachten wieder die Projektion eines schwingenden Moleküls auf die als Ebene gedachte Grenzfläche und ihre Zerlegung in eine X- bzw. Y-Komponente. Wir schreiben jeder dieser beiden in einem bestimmten Zeitmoment eine Energie $n\varepsilon = nh\nu$ zu, wo $n = 0, 1, 2 \ldots$ ist. Beide Komponenten sind völlig unabhängig voneinander. Gemäß Gleichung (9) folgt dann für die Energie der X-Komponente:

$$(22) \qquad \begin{cases} n\varepsilon = 2\pi^2\nu^2 m x_n^2, \\ \text{bzw. für } Y: \\ n\varepsilon = 2\pi^2\nu^2 m y_n^2, \end{cases}$$

wenn x_n und y_n die der jeweiligen Energie $n\varepsilon$ entsprechenden Amplituden bezeichnen. Diese ergeben sich zu:

$$(23) \qquad \begin{cases} x_n = \frac{1}{\pi\nu}\sqrt{\frac{n\varepsilon}{2m}} \\ \text{und} \\ y_n = \frac{1}{\pi\nu}\sqrt{\frac{n\varepsilon}{2m}}. \end{cases}$$

Die Bahnprojektion des Moleküls auf die Grenzfläche wird alsdann eine Ellipse mit den zeitlich veränderlichen Halbmessern x_n und y_n; ihr mittlerer Flächeninhalt wird $2x_n y_n$.[1]) Statt

1) Statt $\pi x_n y_n$, da die Phasendifferenz jeden beliebigen Wert haben kann, siehe Gleichung (21).

nun den zeitlichen Mittelwert *einer* Bahn zu nehmen, können wir auch den räumlichen einer großen Anzahl N-Moleküle betrachten. Unter diesen N-Molekülen besitzen N_0 die X-Energie 0ε, N_1 die Energie 1ε und so fort, wo

$$(24)\quad \begin{cases} N_0 = N\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}}\right) \\ N_1 = N\left(e^{-\frac{\varepsilon}{E}} - e^{-\frac{2\varepsilon}{E_0}}\right) \text{ usw.}^1) \end{cases}$$

[E_0 bedeutet die mittlere Energie; siehe Gleichung (14a)].

Der Einfachheit halber denken wir uns nun während des folgenden diese einzelnen Energiemengen der X-Komponente unter die N-Moleküle aufgeteilt und fest an ihnen haftend. Die Y-Komponente der Energie ist nun in gleicher Weise aufzuteilen; die dabei entstehenden Mengen werden dann permutiert und jedesmal den N-Molekülen zugelegt. Da $N!$-Permutationen möglich sind und bei jeder einzelnen N-Produkte je zweier Amplituden x_n und y_n auftreten, erhalten wir im Ganzen $N \cdot N!$ solcher Produkte.

Es werden dabei auftreten: das Produkt

$$\begin{aligned} x_0 y_0 &: \ (N-1)!\, N_0 N_0 \text{ mal}, \\ x_0 y_1 &: \ (N-1)!\, N_0 N_1 \text{ mal}, \\ &\vdots \qquad\qquad \vdots \\ x_1 y_0 &: \ (N-1)!\, N_1 N_0 \text{ mal usw.}, \end{aligned}$$

wovon man sich leicht überzeugen kann. Der Mittelwert sämtlicher $N \cdot N!$-Ellipsen ist also:

$$(25)\quad \begin{cases} \overline{\Phi} = \frac{2}{N \cdot N!} \cdot \sum_0^n x_n y_n (N-1)!\, N_n N_n \\ \text{oder} \\ \quad = \frac{2}{N^2} \begin{bmatrix} x_0 y_0 N_0 N_0 + x_0 y_1 N_0 N_1 + x_0 y_2 N_0 N_2 + \dots \\ + x_1 y_0 N_1 N_0 + x_1 y_1 N_1 N_1 + x_1 y_2 N_1 N_2 + \dots \\ + \dots \end{bmatrix} \\ \text{oder} \\ \quad = \frac{2}{N^2} [x_0 N_0 + x_1 N_1 + x_2 N_2 + \dots]^2, \end{cases}$$

1) Vgl. hierüber z. B. K. Jellinek, Phys. Chem. d. Gasreaktionen. p. 378. 1913.

wenn wir bedenken, daß $x_0 = y_0$, $x_1 = y_1$ usw. ist. Nun führen wir die Gleichungen (23) und (24) ein und erhalten:

$$(26)\quad \begin{cases} \overline{\Phi} = \frac{2}{N^2} \cdot \frac{N^2 \cdot \varepsilon}{2\pi^2 \nu^2 m} \left[\sqrt{0} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}}\right) \right. \\ \qquad\qquad \left. + \sqrt{1} \left(e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}} - e^{-\frac{2\varepsilon}{E_0}}\right) + \ldots \right]^2. \end{cases}$$

Zur Abkürzung schreiben wir: $e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}} = z$.

$$(27)\quad \begin{cases} \overline{\Phi} = \frac{\varepsilon}{\pi^2 \nu^2 m} \left[(\sqrt{1} \cdot z + \sqrt{2} \cdot z^2 + \sqrt{3} \cdot z^3 + \ldots) \right. \\ \qquad\qquad \left. - (\sqrt{1} \cdot z^2 + \sqrt{2} \cdot z^3 + \sqrt{3} \cdot z^4 + \ldots) \right]^2 \\ \overline{\Phi} = \frac{\varepsilon}{\pi^2 \nu^2 m} \left[(1 - z) \cdot (\sqrt{1} \cdot z + \sqrt{2} \cdot z^2 + \sqrt{3} \cdot z^3 + \ldots) \right]^2. \end{cases}$$

Um die Reihe zu lösen, betrachten wir die beiden ähnlichen Reihen:

$$\text{I.} \quad \left(\lim_{n=\infty}\right) 1 + z + z^2 + z^3 + \ldots = \frac{1}{1-z}$$

und

$$\text{II.} \quad \left(\lim_{n=\infty}\right) 1 + 2z + 3z^2 + 4z^3 + \ldots = \frac{1}{(1-z)^2}.$$

Die durch z dividierte Reihe der Gleichung (27)

$$\text{III.} \qquad 1 + \sqrt{2} \cdot z + \sqrt{3} \cdot z^2 + \sqrt{4}\, z^3 + \ldots$$

bildet nun Glied für Glied das harmonische Mittel der beiden, so daß wir zwar nicht streng, jedoch mit hinreichender Annäherung die Proportion: I : III = III : II ansetzen dürfen.

Wir erhalten für die Reihe III: $\frac{1}{(1-z)^{3/2}}$.

Mit z multipliziert und in (27) eingesetzt, ergibt sich:

$$\overline{\Phi} = \frac{\varepsilon}{\pi^2 \nu^2 m} \left(\frac{z^2}{1-z}\right).$$

Berücksichtigen wir noch die Gleichungen:

$$z = e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}}, \quad \varepsilon = h\nu = k\beta\nu$$

und

$$E_0 = \frac{RT}{N_0}, \quad R = N_0 k, \quad M = N_0 m,$$

so folgt, indem wir mit $e^{\frac{\beta\nu}{T}}$ erweitern:

$$\overline{\Phi} = \frac{RT}{\pi^3 \nu^3 M} \left[\frac{\frac{\beta\nu}{T} \cdot e^{-\frac{\beta\nu}{T}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} \right]. \tag{28}$$

Gegenüber Gleichung (12) enthält der erste Faktor jetzt π^3 an Stelle von 2π, was durch die erweiterte Art der Mittelwertbildung zu erklären ist. Der zweite Faktor enthält die Temperaturkorrektur für tiefe Temperaturen; bei hohen wird er gleich 1. Führt man schließlich den Wert Φ in Gleichung (17) ein, so erhält man die aus rein dynamischen Anschauungen abgeleitete Dampfdruckgleichung:

$$p = \frac{\frac{\pi}{2} (2\pi M)^{3/2} \nu^3}{N_0 R^{1/2}} \cdot T^{-1/2} \cdot \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}{\frac{\beta\nu}{T} \cdot e^{-\frac{\beta\nu}{T}}} \cdot e^{-\frac{q\beta\nu}{T}}. \tag{29}$$

§ 6. Diskussion der Gleichung.

Was den ersten Faktor betrifft, so ist er um das $\pi/2$fache größer, als er durch die Messungen an Quecksilber und Argon[1]) bestimmt wurde. Ist nun unser Ansatz im Ganzen überhaupt richtig, so kann dies nicht anders gedeutet werden, als daß bei der Mittelwertbildung irgendwelche Abhängigkeiten außer acht gelassen wurden. Der Unterschied ist zwar nicht sehr groß und beträgt für die chemische Konstante selber $\lg \pi/2 = 0{,}196$, während einige andere Theorien zu wesentlich größeren Abweichungen führten. Immerhin ist das eine sicher, daß nämlich eine genaue experimentelle Festlegung dieses Wertes über die Art, wie die Energiequanten koordinatenmäßig zu verteilen sind, Auskunft geben muß.

Der erweiterte Ausdruck $q k \beta \nu = q h \nu$ des letzten Faktors von (29) stellt die Energie dar, die ein Molekül im Moment der Verdampfung besitzt. Es ist das die um eine eventuelle Nullpunktsenergie vermehrte Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt. Die von O. Stern zuerst aufgestellte, mit Gleichung (20) identische Dampfdruckformel enthält λ'_0, das

1) Vgl. W. Nernst, Grundlagen, p. 152.

von Nernst[1]) gleich $\lambda_0 + 3R\beta\nu$ gesetzt wird (λ bezieht sich auf das Molekül, R auf das Mol.). Wir können uns dieser Ansicht nur anschließen; wie weiter unten gezeigt wird, entspricht die Gleichung (29) nur unter dieser Bedingung der Erfahrung.

Es soll nicht gerade behauptet werden, daß darin ein Beweis für die Nullpunktsenergie liegt. Es liegt hier etwa derselbe Fall vor wie bei A. Sommerfeld[2]), dessen Resultate durch Hinzunahme derselben wesentlich verbessert wurden. Nach Nernsts Auffassung spielt das Zusatzglied $3R\beta\nu$ in der Gleichung von Stern nur eine formale Rolle, insofern es sich mehr zufällig aus dem einmal gewählten Ansatz für die spez. Wärme ergibt. Wir können uns dieser Ansicht nicht anschließen. Ableitungsgemäß bedeutet die thermodynamische Größe λ_0 etwas anderes als die rein dynamische Größe λ'_0 Sterns oder die hier auftretende Größe $qR\beta\nu$, und der Unterschied beider muß sich in der spez. Wärme ausdrücken, bzw. in ihrem Integral.

Es soll nun zuerst gezeigt werden, unter welcher Bedingung die Gleichung (29) in ihrer Temperaturfunktion einer auf thermodynamischem Wege hergeleiteten Gleichung entspricht. Als letztere wollen wir die Gleichung (119) p. 142 der genannten Nernstschen Arbeit benutzen, wonach

$$(30)\quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2{,}5 \ln T + 3 \ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right) - \frac{3\beta\nu}{T} + \ln K,$$

wenn

$$K = \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3};$$

sie enthält lediglich den Einsteinschen Ansatz für die spez. Wärme fester Körper. Zur Abkürzung schreiben wir $\beta\nu/T = x$, und erhalten (30) in der Form:

$$(31)\quad p = K \cdot T^{3/2} \cdot \left(\frac{e^x - 1}{e^x}\right)^3 \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}.$$

Gleichung (29) wollen wir auf eine ähnliche Form bringen,

---

1) W. Nernst, l. c. p. 142.

2) A. Sommerfeld, Vorträge über die kinetische Theorie der Materien usw., p. 138. Göttingen 1914.

indem wir erstens mit $\left(\frac{T}{\beta\nu}\right)^3$ erweitern, zweitens $K' = \frac{\pi}{2} K$ einführen und drittens allgemein

(32) $$q R \beta \nu = \lambda_0 + z R \beta \nu$$

ansetzen. Wir erhalten:

(33) $$p = K' \cdot T^{3/2} \cdot \frac{x^3 (e^x - 1)}{e^{(x-1)x}} \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}.$$

Abgesehen von dem Unterschied zwischen K und K' werden (31) und (33) identisch, wenn wir setzen:

(34) $$\left(\frac{e^x - 1}{e^x}\right)^3 = \frac{x^3 (e^x - 1)}{e^{(x-1)x}}.$$

Hieraus können wir z bestimmen. Wir setzen für $x = \beta\nu / T$ verschiedene Werte ein und erhalten:

$x = \beta\nu / T$	z
0,1	2,99
0,5	2,96
1,0	2,92
1,5	2,88

Haben wir z. B. ein $\beta\nu = 100°$, so umfaßt die Tabelle z-Werte von $T = 50°$ bis $T = \infty$, das heißt ein Temperaturgebiet, in dem die weitaus meisten der gemessenen Dampfdrucke liegen. In diesem Gebiet ist z nicht allzusehr von 3 verschieden, so daß wir, wie schon oben erwähnt, Gleichung (32) schreiben dürfen:

(32a) $$q R \beta \nu = \lambda_0 + 3 R \beta \nu.$$[1])

Nach Gleichung (34) sollte also sein:

(34a) $$\left(\frac{e^x - 1}{e^x}\right)^3 = \frac{x^3 (e^x - 1)}{e^{3x}}.$$

Wenn unsere Grundannahme berechtigt sein soll, müssen beide Funktionen einander zum mindesten ähnlich sein. Wir entwickeln:

---

1) Daß man bei dynamischen Begründungen von Molekularprozessen einer Festlegung der Nullpunktsenergie bedarf, hat bereits Planck (l. c. p. 13) betont.

$$(35)\quad \begin{cases} \left(\frac{e^x-1}{e^x}\right)^3 = x^3 - \frac{3}{2}x^4 + \frac{15}{12}x^5 - \frac{6}{8}x^6 + \dots \\ \frac{x^3(e^x-1)}{e^{3x}} = x^3 - \frac{3}{2}x^4 + \frac{14}{12}x^5 - \frac{5}{8}x^6 + \dots \end{cases}$$

Die beiden Reihen sind sich tatsächlich sehr ähnlich und zeigen erst Abweichungen bei größerem x, d. h. bei sehr tiefen Temperaturen. Mit Ausnahme dieser können wir somit (bis auf den Faktor $\pi/2$) die Gleichungen (29) und (30) als fast identisch ansehen. Es ist uns also gelungen, unter Umgehung thermodynamischer Betrachtungen allein aus unserem Modell und der Annahme einer Nullpunktsenergie $3R\beta\nu$ heraus eine Dampfdruckgleichung aufzustellen, die den Forderungen der Quantentheorie in gewissen Grenzen gut entspricht. Darin liegt eine wesentliche Stütze unserer Auffassung. Die Gleichung lautet nunmehr:

$$(36)\quad \lg p = -\frac{\lambda_0}{4{,}571 \cdot T} + 2{,}5 \lg T + \lg\left[\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^3\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)}{e^{\frac{2\beta\nu}{T}}}\right] + \lg\frac{\pi}{2} + C,$$

wobei C die Nernstsche Form der chemischen Konstanten ist und gewöhnliche Logarithmen eingeführt wurden.

Für sehr tiefe Temperaturen ist auch Gleichung (30) nicht mehr zutreffend. Hierzu müßte die Energiefunktion Debyes mit variablen ν-Werten eingeführt werden. Ein Vergleich mit einer derart abgeleiteten thermodynamischen Gleichung ist nicht sinngemäß, da alsdann auch die Ableitung unserer Größe $\overline{\Phi}$ eine Änderung erfährt. Diese Rechnung gestaltet sich etwas schwierig; es soll deshalb hier von einer solchen abgesehen werden, zumal da es nur in der Absicht lag nachzuweisen, daß die an $\overline{\Phi}$ anzubringenden Temperaturkorrektionen qualitativ und in einem gewissen Grade auch quantitativ zur richtigen Funktion führen.

Die Gleichung (36) stellt nun die Beobachtungen gut dar, bis auf das Glied $\lg \pi/2$, das zweifellos eine Verschlechterung gegenüber Gleichung (20) bedeutet. Wir legen jedoch hierauf kein besonderes Gewicht, da es sich ja nur um eine näherungsweise Ableitung handelt. Um die chemische Konstante auf dem hier eingeschlagenen Wege exakt zu erhalten, müßten wir über die räumliche Bahn der Moleküle sicherere Grund-

lagen besitzen, als sie in der Ableitung benutzt wurden. Als solche könnten wir etwa diejenigen einer Arbeit Plancks[1]) ansehen, wo der Fall eines mit 3 Freiheitsgraden schwingenden Massenpunkts behandelt wird. Die Rechnung stößt jedoch auf Schwierigkeiten, so daß von einer solchen Abstand genommen werden soll. Immerhin ist die exakte Lösung auf diesem Wege zu suchen.

Aus dem bisherigen ersehen wir, daß unsere Vorstellung über die „Abschirmung" der Moleküle und die zu ihrer Berechnung benötigte Definition der „wirksamen Fläche" zu keinem Widerspruch führt, und daß wir mit ihrer Anwendung zu einer eindeutigen Dampfdruckgleichung gelangen können. Es entsteht nun die Frage, ob der Größe $\overline{\Phi}$ nicht auch darüber hinaus eine gewisse Bedeutung zukommt. Hiermit beschäftigen sich die nächsten Paragraphen.

§ 7. Folgerungen aus der Definition der „wirksamen Fläche".

Für diese Betrachtungen wollen wir uns auf höhere Temperaturen beschränken, und benutzen für $\overline{\Phi}$ die mit der Erfahrung am besten im Einklang befindliche Gleichung (12).

$$\overline{\Phi} = \frac{RT}{2\pi\nu^2 M}. \tag{12}$$

Wir wollen diesen Ausdruck in die ebenfalls für hohe Temperaturen gültige Gleichung (18) einsetzen und erhalten:

$$p = \left(\frac{2\pi\nu^2 M}{RT}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{N_0} \cdot RT \cdot e^{-\frac{q\beta\nu}{T}},$$

oder:

$$p = \left(\frac{1}{\overline{\Phi}}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{N_0} \cdot RT \cdot e^{-\frac{q\beta\nu}{T}};$$

anders geschrieben:

$$p \cdot \left[N_0 \overline{\Phi}^{1/2} \cdot e^{-\frac{q\beta\nu}{T}}\right] = RT. \tag{37}$$

Dies stellt eine Art Zustandsgleichung dar, die wir für hohe Temperaturen der bekannten Gasgleichung $pV = RT$ gegenüberstellen können.

---

1) M. Planck, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. p. 445. 1915.

Wir erhalten also die Beziehung:

$$N_0 \, \overline{\Phi}^{3/2} \cdot e^{\frac{q\beta\nu}{T}} = V \qquad (V \text{ ist das Molvolumen}). \tag{38}$$

Wir können nun $V = N_0 v'$ setzen, wobei v' das einem Molekül zur Verfügung stehende Volumen bezeichnet. Bei extrem hohen Temperaturen wird nun der Faktor

$$e^{\frac{q\beta\nu}{T}} = 1,$$

so daß hierfür folgt:

$$\overline{\Phi}^{3/2} = v. \tag{39}$$

Da nun $\overline{\Phi}$ die wirksame Fläche eines Moleküls bedeutet, so ist in Analogie der Bezeichnung $\overline{\Phi}^{3/2}$ das wirksame Volumen eines Moleküls. Letzteres können wir auffassen als den zeitlichen Mittelwert des von dem Molekül auf seiner räumlichen Bahn eingeschlossen Volumens, oder als die Projektion seiner Bahn in den Raum. Wir kommen somit zu der eigentümlichen Folgerung, daß bei höchsten Temperaturen das wirksame Volumen des Moleküls gleich dem ganzen ihm zur Verfügung stehenden Volumen wird. Das bedeutet, daß sich dann die Amplituden benachbarter Moleküle berühren. Diese Auffassung entspricht durchaus der Vorstellung, die wir uns bei Gasen machen. Bei etwas tieferen Temperaturen sind beide Volumen durch die Beziehung:

$$\overline{\Phi}^{3/2} \cdot e^{\frac{q\beta\nu}{T}} = v'$$

miteinander verknüpft. Bei nicht idealen Gasen können wir die Zustandsgleichung:

$$p(V - v) = RT\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)^{1})$$

an Stelle der Gasgleichung heranziehen, oder etwa diejenige D. Berthelots[2]):

$$pV = RT\left((1 + \frac{p}{\pi_0} \cdot \frac{9}{128} \frac{\vartheta_0}{T}\left[1 - 6\frac{\vartheta_0^2}{T^2}\right]\right).$$

---

1) W. Nernst, Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen 1906. Heft 1.
2) H. Schimangk, Phys. Zeitschr. 17. p. 393.

Wir erhalten im ersten Falle:

$$(40)\quad \frac{V-v}{1-\frac{p}{\pi_0}} = N_0 \overline{\Phi}^{2/3} \cdot e^{\frac{q\beta\nu}{T}} \quad (v = \text{Molvolumen des Kondensats}),$$

im zweiten Falle:

$$(41)\quad 1 + \frac{p}{\pi_0} \cdot \frac{9}{128} \frac{\vartheta_0}{T} \left[1 - 6\frac{\vartheta_0^2}{T^2}\right] = N_0 \overline{\Phi}^{2/3} \cdot e^{\frac{q\beta\nu}{T}}$$

(π_0, ϑ_0 kritischer Druck und Temperatur),

wobei $\overline{\Phi}$ sich aus Gleichung (12) ergibt.

Einige Berechnungen haben die Brauchbarkeit dieser beiden Gleichungen ergeben. Für praktische Zwecke haben sie jedoch zurzeit wenig Bedeutung, da die ν- und q-Werte meistens unbekannt sind.

Bei normalen Temperaturen ist nun $q\beta\nu$ meistens ein Vielfaches von T, und somit $e^{\frac{q\beta\nu}{T}}$ eine große Zahl. Das wirksame Volumen wird alsdann ein geringer Bruchteil des Molekularvolumens. Aus dieser Beziehung läßt sich das Verhältnis der Amplitude zum Atomabstand ermitteln. Es ergibt sich z. B. für Quecksilber bei $T_\sigma = 39\,^\circ$ C. 0,076. Grüneisen[1]) erhielt hierfür 0,085, also in guter Übereinstimmung.

Eine weitere Folgerung ergibt sich aus unserer Definition der wirksamen Fläche in Hinblick auf die Dicke der emittierenden Schicht.

In jedem Augenblick sind an der Bildung des Oberflächenelements $dF = \frac{1}{\Phi} dF$ Moleküle beteiligt. Diese gehören einer Anzahl z von übereinanderliegenden Schichten molekularer Dicke an, deren jede $\left(\frac{\sigma N_0}{M}\right)^{2/3} dF$ Moleküle enthält, wie sich aus der Annahme einer kubischen Lagerung nach Gleichung (6) ergab. Wir erhalten also für z:

$$z = \frac{1}{\Phi}\left(\frac{M}{\sigma N_0}\right)^{2/3} = \frac{2\pi\nu^2 M^{2/3}}{RT\sigma^{2/3} N_0^{2/3}};$$

oder durch Einführung des Molvolumens $V = \frac{M}{\sigma}$:

$$(42)\quad z = \frac{1}{\Phi}\left(\frac{V}{N_0}\right)^{2/3} = \frac{2\pi\nu^2 M V^{2/3}}{RT N_0^{2/3}}.$$

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 39. p. 298. 1912.

Da sich σ und V auf das Kondensat beziehen, können sie in erster Näherung als unabhängig von T betrachtet werden. Wir können dann, wieder im Sinne einer Näherung, die bekannte Schmelzpunktformel von F. A. Lindemann damit verbinden; sie lautet:

$$v = C_1 \sqrt{\frac{T_\sigma}{M V^{2/3}}}, \tag{43}$$

worin T_σ den Schmelzpunkt und C_1 eine Konstante bedeutet, die zwischen (2,8 und) 3,1 schwankt. Damit wird (42):

$$z = \frac{2\pi C_1^2}{R N_0^{2/3}} \cdot \frac{T_\sigma}{T} = C_2 \frac{T_\sigma}{T}; \tag{44}$$

hier bekommt C_2 den Zahlenwert (81,5 bis) 100. Wir erhalten also das Resultat, das an der Bildung der Oberfläche beim Schmelzpunkt etwa 100 Schichten beteiligt. Diese überraschend große Zahl erklärt sich aus dem bereits oben erhaltenen Resultat, daß die Amplituden immer klein gegen die Molekülabstände sind.

Die Dicke einer Elementarschicht bei kubischer Lagerung ist nun gleich $(V/N_0)^{1/3}$. Daraus folgt für die Dicke δ der gesamten Verdampfungsschicht:

$$\delta = C_3 \cdot V^{1/3} \cdot \frac{T_\sigma}{T}, \tag{45}$$

worin C_3 den Zahlenwert ($0{,}95 \cdot 10^{-8}$ bis) $1{,}17 \cdot 10^{-8}$ cm erhält.

Schichtzahl wie Schichtdicke sind somit in erster Näherung umgekehrt proportional der absoluten Temperatur. Der scheinbare Widerspruch, daß einem höheren Dampfdruck eine kleinere Schichtdicke entspricht, liegt in unserer Hypothese der wirksamen Fläche des Moleküls begründet. Die letztere wächst nämlich mit steigender Temperatur; dadurch erhöht sich die Schirmwirkung jeder Elementarschicht gegen die darunterliegenden, so daß immer weniger Schichten zur völligen Abschirmung genügen, je höher die Temperatur ist. Daß trotzdem der Dampfdruck steigen kann, liegt darin begründet, daß das Glied $\varepsilon^{-\frac{q\beta\nu}{T}}$ der Gleichung (7) viel stärker wächst, als das Glied $\frac{2\pi\nu^3 M}{RT}$ abnimmt.

δ ist andererseits auch die Tiefe, bis zu der Gasmoleküle in das Kondensat maximal eindringen können.

Wir wollen δ für Quecksilber beim Gefrierpunkt berechnen: $T_s = 234$, $V = 14{,}1$)

$$\delta = \text{rund } 2{,}8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Man könnte daran denken, die mittlere freie Weglänge eines Dampfmoleküls in der Grenzschicht nach der Art zu bestimmen, wie es in Gasen geschieht. Man erhielte dann $\delta' = \lambda^3/\overline{\Phi}$, wobei λ die Kante des Molekularwürfels bedeutet. Für Quecksilber beim Gefrierpunkt haben wir nach Gleichung (12)

$$\overline{\Phi} = 4{,}0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2,$$

daraus ergibt sich

$$\delta' = 5{,}5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Ob Rechnungen dieser Art aber eine Berechtigung besitzen, erscheint zweifelhaft, da bei einer so großen Schichtdicke nicht einzusehen ist, wodurch sich bei der Verdampfung das Raumgitter des Kondensats noch erhalten kann. Man kann aus der Größe $\overline{\Phi}$ noch Beziehungen zu anderen molekularen Größen herleiten, die sich der Größenordnung nach mit den aus andern Theorien erhaltenen sehr wohl vergleichen lassen; es soll jedoch an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden, da es vorerst wichtiger erscheint, die Bedeutung der wirksamen Fläche für den Dampfdruck sicherzustellen.

§ 8. Der Emissionskoeffizient.

Im Abschnitt 1 hatten wir das experimentelle Ergebnis erhalten, daß der Emissionskoeffizient η für ein beschränktes Temperaturintervall nahe gleich 1, wenn nicht absolut gleich 1 gesetzt werden darf. Auf Grund dieses Befundes wurde die Gleichung (20) abgeleitet, die sich erfahrungsgemäß über ein größeres Temperaturintervall bewährt. Für dieses Intervall folgt also die Konstanz des Koeffizienten η; zum mindesten kann η nur eine sehr schwache Temperaturfunktion sein.

Wir können aber noch eine weitere Folgerung daran knüpfen. Wenn nämlich jeder Dampf von seinem eigenen Kondensat vollständig absorbiert wird, wenn also eine direkte Reflexion der Moleküle an diesem nicht stattfindet, so ist nicht einzusehen, warum er nicht auch von einem fremden

Kondensat absorbiert werden soll. Der molekulare Vorgang ist jedenfalls in beiden Fällen derselbe. Wir schließen daraus, daß jedes Dampf- und schließlich auch jedes Gasmolekül von jedem festen (oder flüssigen) Körper, auf den es trifft, absorbiert wird. Anders ausgedrückt: *Jeder feste (oder flüssige) Körper wirkt in bezug auf eine materielle Strahlung als „schwarz“.* Ein Gas oder Dampf kann bei Gegenwart fester (oder flüssiger) Körper nur existieren bei gleichzeitiger Anwesenheit seines Kondensats, wenn wir diesen Begriff auch auf Mengen sehr kleiner Schichtdicke ausdehnen. Der Druck eines übersättigten Dampfes, d. h. eines Gases, ist gleichzeitig der Dampfdruck des Kondensats bei gegebener Temperatur und Schichtdicke. Der Dampfdruck ist also im allgemeinen nicht mehr eine Funktion der Temperatur allein, sondern wird dies erst dann, wenn die Existenz des Kondensats in einer Mindestdicke δ thermodynamisch möglich ist. Von Bedeutung wird diese Erweiterung überall da, wo es sich um dynamische Erscheinungen handelt, z. B. bei der äußeren Gasreibung, bei der dynamischen Dampfdruckmessung; ferner für die Theorie der Adsorption und der Kapillarität.

Es ist nun kaum zu erwarten, daß die dabei auftretenden Schichtdicken identisch sind mit denen des massiven Kondensats, da zweifellos die Oberflächenkräfte des Schichtträgers eine wesentliche Rolle spielen werden. Trotzdem müssen zwischen beiden gewisse Beziehungen bestehen. Betrachtet man etwa die Grenzschicht zwischen einem Gasgemisch und einem inerten festen Körper, so muß sie sich aus den Komponenten des ersteren zusammensetzen in einem Verhältnis, das durch die Dampfdruckkurven der Komponenten festgelegt ist. Für diesen Fall sind also verhältnismäßig einfache Beziehungen zu erwarten. Vielleicht erfahren diese Gebiete, die besonders von Knudsen, Gaede u. a. mit viel Erfolg bearbeitet wurden, auf Grund obiger Betrachtung einen weiteren Ausbau.

Es ist ferner nicht ausgeschlossen, daß die Anschauungen über die Grenzschicht eines Kondensats auch auf sein Inneres ausgedehnt werden können. Hier kämen Fragen des Innendruckes, der Diffusion usw. in Betracht. Für alles dieses ist der Koeffizient η maßgebend, wie sich aus folgender Überlegung ergibt.

Denkt man sich sämtliche Moleküle eines Dampfes und seines Kondensats numeriert, so ist es zwar für den Dampfdruck und ähnliche integrale Begriffe völlig gleichgültig, ob das Dampfmolekül n beim Auftreffen auf die Oberfläche des Kondensats selber reflektiert wird oder ob es sich gegen ein anderes n' austauscht; für die Diffusion wird dieser Unterschied jedoch von Bedeutung. Das Kriterium hierfür liegt nun aber in der Bestimmung der Größe η, etwa mit Hilfe der Verdampfungsgeschwindigkeit, wie oben gezeigt.

§ 9. Allgemeine Bemerkungen.

Zwei Punkte unserer Ableitung bedürfen noch einer Klarstellung: die Berechtigung einer Definition der Größe $\bar{\Phi}$ in der hier gegebenen Form und die Bedeutung der Quantenzahl q.

In der Theorie der freien Weglänge wird ein dem $\bar{\Phi}$ ähnlicher Begriff, der Molekularquerschnitt Q definiert; hierbei wird also dem Molekül selber eine endliche Ausdehnung zugeschrieben. Bei unserer Definition des $\bar{\Phi}$ dagegen ist das Molekül selber punktförmig gedacht und lediglich seine Bahn maßgebend. Beide Größen sind aber auch absolut sehr verschieden; für Quecksilber beim Gefrierpunkt erhält man: $Q = \text{cca } 800 \cdot 10^{-18}\,\text{cm}^2$, $\bar{\Phi} = \text{cca } 4 \cdot 10^{-18}\,\text{cm}^2$. Es liegt nun nahe, an Stelle des von uns benutzten $\bar{\Phi}$ den Querschnitt Q in die Gleichung (17) einzuführen. Da nun nach der Vorstellung F. A. Lindemanns, der sich Grüneisen[1]) im wesentlichen anschließt, die „Raumerfüllung" der Atome beim Schmelzpunkt einen ziemlich großen Bruchteil des „Atomvolumens" beträgt, so würden wir auf diese Weise zu einer sehr geringen Schichtdicke (wenig über eine Elementarschicht) gelangen und der so errechnete Dampfdruck wäre viel zu klein. Wenn wir daraufhin die Faktoren der Gleichung (17a) einer Prüfung unterziehen, so ergibt sich folgendes: Der aus dem Maxwellschen Verteilungssatz errechnete Ausdruck für n_q ist unter Berücksichtigung des experimentellen Befundes von η zweifellos einwandfrei. Der Exponent des Faktors $B = e^{-q\beta\nu}$ ist durch die Verdampfungswärme bis auf eine geringfügige Korrektur durch die Nullpunktsenergie ebenfalls eindeutig festgelegt. In dem

1) Grüneisen, l. c.

noch verbleibenden Faktor A, der jetzt ν/Q lautete, wäre dann nur noch an $\nu = 1/\tau$, wo τ die Schwingungsdauer bedeutet, eine Abänderung denkbar. Wir könnten uns etwa vorstellen, daß die Schwingungen der benachbarten Moleküle derart fest gekoppelt sind, daß die Relaxationszeit nur einen kleinen Bruchteil der Schwingungsdauer ausmacht. Nur unter dieser Bedingung könnten wir brauchbare Werte für den Dampfdruck erhalten. Das will aber besagen, daß die Verdampfung nicht mehr nach einzelnen Molekülen, sondern in ganzen Komplexen vor sich geht. Diese Vorstellung erscheint aber wenig unsern bisherigen Anschauungen zu entsprechen. Ganz abgesehen davon, gelangten wir zu einer völlig andern Temperaturfunktion des Dampfdruckes, da $\bar{\Phi}$ den Faktor T enthält, Q dagegen nicht. Endlich würden wir auch nicht zu der chemischen Konstanten gelangen. Aus allen diesen Gründen erscheint die von uns benutzte Größe $\bar{\Phi}$ als die allein verwertbare, sobald es sich um den festen (eventuell flüssigen) Zustand handelt. Ein Widerspruch ist vielleicht dadurch zu umgehen, daß man Q als Querschnitt der Abstoßungssphäre betrachtet, die jedoch nur im freien (Gas-)Raum voll zur Wirkung kommt, im festen Körper jedoch durch Überlagerung mehrerer Felder teilweise verschwindet. Man kann auch das Bohrsche Atommodell heranziehen und gelangt zu durchaus möglichen Größenordnungen.

Eine weitere Frage besteht darin, ob die „Quantenzahl q" unserer Dampfdruckgleichung eine physikalische Bedeutung besitzt oder lediglich als Rechengröße zu betrachten ist. q gibt die Zahl der Energiequanten an, die notwendig und ausreichend ist, damit ein Molekül seinen Raumgitterpunkt verlassen kann. Stellt man sich auf den Standpunkt Habers[1]), daß Atome und Elektronen mit gleicher Festigkeit an ihre Ruhelagen geknüpft sind, daß also ihre Direktionskräfte gleich sind, so gelangt man zu dem Schluß, daß die Größen q den entsprechenden „Ordnungszahlen x" der Elemente gleich werden müssen. Wir hatten [Gleichung (32)] allgemein:

$$q R \beta \nu = \lambda'_0 = \lambda_0 + z R \beta \nu$$

oder

$$(q - z) = \frac{\lambda_0}{R \beta \nu} .$$

1) F. Haber, Verh. d. D. Phys. Ges. 13. p. 1121. 1911.

Setzen wir für z die Zahl 3 ein, so erhalten wir z. B. für Argon: $q = 13{,}8\,(\varkappa = 18)$; für Quecksilber: $q = 84{,}5\,(\varkappa = 79)$. Die Unterschiede sind also gar nicht allzu groß. Trotzdem scheint die Übereinstimmung nur auf einem Zufall zu beruhen, denn in andern Fällen versagt die Beziehung häufig vollkommen. Eine eingehendere Betrachtung ist leider deshalb nicht möglich, weil es an ausreichenden Daten sowohl für λ_0 wie für ν fehlt. Bei mehratomigen Stoffen ist natürlich von vornherein eine derartige Beziehung höchst unwahrscheinlich.

Eine andere Beziehung gewinnt man, wenn man die Bewegungsgleichung des Moleküls integriert bis zu der Grenze s der Anziehungskraft. Man erhält für die gesamte Energie:

$$\frac{f s^3}{2} = 2\pi^2 \nu^2 m s^2$$

und durch Gleichsetzung mit $q R \beta \nu$:

$$\frac{q}{M\nu} = \frac{2\pi^2}{R\beta} \cdot s^2.$$

Da die Größen s bei den Elementen nicht allzu verschieden sein dürften, folgt, daß der linksstehende Ausdruck ziemlich konstant wird. Wir erhalten für $q/M\nu$ bei Argon: 0,198; Quecksilber: 0,214; Zink: 0,194. Bedenken wir, daß wir

$$\frac{q}{M\nu} = \frac{\lambda_0 + z R \beta \nu}{M\nu \cdot R\beta\nu} \sim \frac{1}{R\beta\nu^2} \frac{\lambda_0}{M}$$

setzen können, wobei das Glied mit z vernachlässigt wurde, so sehen wir, daß hier an Stelle der molekularen Verdampfungswärme die gewöhnliche auftritt. Diese Größe scheint also einer Verallgemeinerung zugänglicher zu sein. Es sind somit Anzeichen dafür vorhanden, daß q einer einfachen physikalischen Deutung fähig ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode zur Messung der absoluten Verdampfungsgeschwindigkeit ausgearbeitet. Mit Hilfe dieser wird gezeigt, daß der „Emissionskoeffizient“ (nahe) gleich 1 wird, d. h. daß keine Reflexion der Moleküle am Kondensat stattfindet.

2. Mit Hilfe dieses Befundes und der Definition der „wirksamen Fläche“ eines Moleküls wird eine Dampfdruckgleichung abgeleitet, die mit der Sternschen identisch ist.

3. Durch exaktere Durchführung des Begriffes der „wirksamen Fläche“ wird diese Gleichung erweitert, so daß sie auch für tiefere Temperaturen gültig wird.

4. Aus der „wirksamen Fläche“ werden Schichtzahl und Schichtdicke der Oberfläche des Kondensats abgeleitet. Ebenso ergibt sich eine Zustandsgleichung.

5. Aus dem Befunde des Emissionskoeffizienten heraus läßt sich der Gasdruck als Dampfdruck dünner Schichten auffassen.

Charlottenburg, den 21. April 1919.

(Eingegangen 24. April 1919.)

2. *Sind die Abweichungen der Atomgewichte von der Ganzzahligkeit durch Isotopie erklärbar?*

von O. Stern und M. Volmer.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.)

Im Jahre 1815 hat Prout die Ansicht ausgesprochen, daß alle Elemente aus Wasserstoff zusammengesetzt sind. Nachdem in späteren Jahren nachgewiesen worden war, daß die Atomgewichte nicht genau ganzzahlige Vielfache des Wasserstoffatomgewichts sind, schien die Proutsche Hypothese erledigt zu sein. Immerhin ist aber die Annäherung an die Ganzzahligkeit so auffallend, und die Idee selbst wegen ihrer Einfachheit und Einheitlichkeit so verlockend, daß der Proutsche Gedanke nie ganz aufgegeben wurde. Aber erst in neuester Zeit haben sich zwei Möglichkeiten gezeigt, die Abweichungen von der Ganzzahligkeit zu erklären.

Die eine beruht auf dem Satze der Relativitätstheorie, daß Energie Masse besitzt. Danach würden also die Abweichungen von der Ganzzahligkeit durch Energiedifferenzen erklärt.

Die zweite ergab sich aus der durch die neuere Radioaktivitätsforschung erkannte Tatsache, daß es chemische Elemente, sogenannte Isotope gibt, die sich nur durch ihr Atomgewicht unterscheiden, in allen übrigen Eigenschaften aber völlig identisch sind.

Danach besteht die Möglichkeit, daß die gewöhnlichen Elemente Gemische von Isotopen mit ganzzahligen Atomgewichten sind.[1])

Die zweite Möglichkeit läßt sich experimentell prüfen, was im folgenden für Wasserstoff und Sauerstoff geschehen ist.

Den besonderen Anlaß zu der Untersuchung gaben Überlegungen über die Kernstruktur. Da die gleichen Überlegungen inzwischen von W. Lenz[2]) veröffentlicht worden sind, sollen sie hier nur kurz wiedergegeben werden.

1) Vgl. z. B. K. Fajans, Chemikerkalender 1919.

2) Sitzungsber. d. K. Bayer. Akad. d. Wiss., Math.-phys. Kl., Jahrg. 1918.

Nach Rutherford besteht ein Atom aus einem positiven Kern und einer seiner Ladung entsprechenden Anzahl um ihn kreisender Elektronen. Danach ist die Proutsche Hypothese jetzt so aufzufassen, daß der Atomkern aus Wasserstoffkernen (positiven Elektronen) und negativen Elektronen besteht.

Nachdem Bohr mit so durchschlagendem Erfolg die Quantentheorie auf das Rutherfordsche Atommodell angewandt hat, liegt der Versuch nahe, die Kerne ebenfalls in Bohrscher Weise aufzubauen.

Der einfachste zusammengesetzte Kern wird aus einem negativen und zwei positiven Elektronen bestehen. Seine Konstitution könnte nach der Bohrschen Auffassung wohl nur die sein, daß die beiden positiven Elektronen einander gegenüberstehen und auf einem Kreis rotieren, in dessen Mittelpunkt das negative Elektron steht, also eine Art umgekehrtes He-Atom. Bezeichnen wir den Radius des Kreises mit a, die Ladung des Elektrons mit e, die Masse eines positiven Elektrons mit m und seine Geschwindigkeit mit v, so ergeben die üblichen Ansätze

$$\frac{m v^2}{a} = \frac{e^2}{a^2} - \frac{e^2}{4 a^2} \quad \text{(Gleichheit von Zentrifugal- und Coulombscher Kraft)},$$

$$m a v = \frac{h}{2\pi} \quad \left(\text{Impulsmoment gleich } \frac{h}{2\pi} \right),$$

also

$$a = \frac{h^2}{8 \pi^2 e^2 m} = 3{,}85 \cdot 10^{-13}.$$

Dieser Wert des Kernradius steht der Größenordnung nach in Übereinstimmung mit den von Rutherford aus seinen Experimenten über die Streuung von α-Strahlen errechneten Werten von Kernradien. Der obige Kern wirkt nach außen mit *einer* positiven Ladung, würde also einen isotopen Wasserstoffkern vom Atomgewicht 2 darstellen, der möglicherweise dem in der Natur vorkommenden Wasserstoff beigemischt sein könnte.

Für diese Annahme sprechen noch folgende Gründe:

Die oben dargestellte Kerntheorie ermöglicht es infolge unserer unzulänglichen Kenntnis der Quantenbedingungen zwar nicht, die Kerne der übrigen Elemente ohne große Willkür aufzubauen, doch läßt sich durch Überschlagsrechnungen leicht übersehen, daß die Energiedifferenzen zwischen den ein-

zelnen Elementen sich als viel zu klein ergeben, als daß sie die Abweichungen der Atomgewichte von der Ganzzahligkeit erklären könnten. Wenn also die obige Theorie überhaupt haltbar sein soll, so muß mindestens ein Teil der Elemente isotop sein. Für die Isotopie gerade des Wasserstoffs schien außer dem obigen Kernmodell die Tatsache zu sprechen, daß die Ganzzahligkeit der Atomgewichte viel ausgeprägter hervortritt, wenn man sie auf $0 = 16$ als Basis statt auf $H = 1$ bezieht. Dieser Umstand ermöglicht zugleich eine Schätzung des Betrages der vermuteten Isotopie des Wasserstoffs. Es müßten danach dem gewöhnlichen Wasserstoff 0,8 Proz. des Isotopen mit dem Atomgewicht 2 beigemischt sein.

Schließlich würde diese Annahme eine einfache Erklärung für die von J. J. Thomson gefundenen Kanalstrahlteilchen vom Molekulargewicht 3 geben, die sich in jeder Beziehung so verhalten, wie wenn sie aus Wasserstoff bestünden. Thomson erklärt dies durch die Annahme von H_3-Molekülen, was chemisch nicht recht einleuchtend ist. Dagegen würde nach unserer Annahme der Wasserstoff zu 1,6 Proz. aus H_3-Molekülen vom Gewicht 3 bestehen.

Allerdings sprechen auch Gründe gegen diese Annahme, von denen der gewichtigste folgender ist. Nach Bohr müßte für isotopen Wasserstoff vom Atomgewicht 2 die Rydbergsche Konstante infolge der Mitbewegung des Kerns einen um 0,027 Proz. höheren Wert haben als für Wasserstoff mit dem Atomgewicht 1. Würde also der gewöhnliche in der Natur vorkommende Wasserstoff 0,8 Proz. H-Atome vom doppelten Gewicht enthalten, so müßte jede Wasserstofflinie von der Wellenlänge λ von einer Komponente im Abstande

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = 2{,}7 \cdot 10^{-4},$$

begleitet sein, deren Intensität 0,8 Proz. der Intensität der gewöhnlichen Linie betragen müßte. Diese Komponente ist nicht beobachtet. Es schien uns aber nicht unmöglich, daß sie wegen ihrer geringen Intensität bei der bekannten Diffusität der Wasserstofflinien bisher der Beobachtung entgangen sein könnte.

Schließlich hielten wir es für wichtig, ganz abgesehen von jeder speziellen Theorie, einmal durch das Experiment einwandfrei festzustellen, ob die Abweichungen der Atomgewichte von der Ganzzahligkeit *allein* durch Isotopie erklärt

werden könnten. Wir haben deshalb außer Wasserstoff auch Sauerstoff auf Isotopie untersucht, um festzustellen, ob das für ihre Atomgewichte gefundene Verhältnis 1,008 : 16 statt 1 : 16 von Isotopie eines der beiden Elemente herrührt.

Versuchsanordnung.

Bei den Versuchen wurde ein Strom des betreffenden Gases, Wasserstoff oder Sauerstoff, an einer Diffusionswand (Tonrohr) vorbeigeführt, wobei die Hauptmenge durch die Wand wegdiffundierte. Der zurückbleibende Teil, der bei etwa vorhandener Isotopie an dem schwereren Isotopen hätte angereichert sein müssen, wurde zu Wasser verbrannt und das spezifische Gewicht des letzteren bestimmt. Da die Molekularvolumina von Isotopen gleich und ihre Molekulargewichte verschieden sind, so sind ihre spezifischen Gewichte verschieden.[1]) Wir mußten also bei Isotopie Wasser von etwas höherem spezifischen Gewicht als das normale erhalten.

Größe des zu erwartenden Effektes.

Nimmt man an, daß die Abweichung des Atomgewichtsverhältnisses 1,008 : 16 von Wasserstoff und Sauerstoff von der Ganzzahligkeit durch Isotopie hervorgerufen ist, so gibt es hierfür eine Reihe von Möglichkeiten. Zunächst könnte, wie oben angenommen, Wasserstoff zu 99,2 Proz. aus Atomen vom Gewicht 1 und zu 0,8 Proz. aus Atomen vom Gewicht 2 bestehen. Es könnte aber auch statt des Wasserstoffs der Sauerstoff isotop sein, z. B. aus zwei Isotopen mit den Atomgewichten $16 \cdot 1{,}008$ und $15 \cdot 1{,}008$ bestehen. Er müßte dann 87,8 Proz. Atome von der ersten Sorte und 12,7 Proz von der zweiten Sorte enthalten. Sodann könnten *beide* Elemente isotop sein, oder es könnten sich die Atomgewichte der beiden Isotopen um mehr als eine Kernmasseneinheit unterscheiden, oder es könnte schließlich jedes der beiden Elemente eine ganze Anzahl von Isotopen enthalten. Wir werden im folgenden die Rechnung nur für die beiden erstgenannten Fälle durchführen. Wie man durch leichte Rechnungen sehen kann, würden sich auch bei allen anderen Annahmen Effekte von ähnlicher Größenordnung ergeben.

Da Wasserstoff und Sauerstoff zweiatomig sind, so werden, falls eines der beiden Gase isotop ist und wir die beiden isotopen

1) Vgl. etwa K. Fajans, Elster- und Geitel-Festschrift p. 623. 1916.

Atomarten mit A und B bezeichnen, drei Arten von Molekülen vorkommen, A_2, AB und B_2. Sind in einem Grammatom $(1-\xi)$ Grammatome A und ξ Grammatome B vorhanden, so sind in einem Grammolekül des Gases $(1-\xi)^2$ Mole A_2, $2(1-\xi)\ \xi$ Mole AB und ξ^2 Mole B_2 enthalten. Bezeichnen wir mit A die im Überschuß vorhandene Komponente, so ist in beiden hier behandelten Fällen ξ so klein gegen Eins (bei $H: \xi = 0{,}008$ bei $0: \xi = 0{,}127$), daß wir die Moleküle B_2, deren Konzentration gleich ξ^2 ist, vernachlässigen können. Wir werden daher der Rechnung die beiden Annahmen zugrunde legen, daß entweder der Wasserstoff zu 98,4 Proz. aus Molekülen vom Gewicht 2 und 1,6 Proz. aus solchen vom Gewicht 3, oder der Sauerstoff zu 74,6 Proz. aus Molekülen vom Gewicht $32 \cdot 1{,}008$ und zu 25,4 Proz. aus solchen vom Gewicht $31 \cdot 1{,}008$ besteht.

Um zu berechnen, wie die Zusammensetzung eines Gasgemisches aus zwei Komponenten sich durch Diffusion ändert, nehmen wir an, das Gemisch befinde sich in einem Gefäß, dessen Wandung ganz oder teilweise porös ist. Den maximalen Effekt erhalten wir, wenn wir annehmen, daß die beiden Komponenten unabhängig voneinander und mit Geschwindigkeiten, die im umgekehrten Verhältnis der Molekulargewichte stehen, diffundieren, und daß die Durchmischung des Gefäßinhaltes derart ist, daß in jedem Zeitpunkt die Zusammensetzung an allen Stellen des Gefäßes die gleiche ist.

Sei p_1 der Partialdruck der ersten Komponente, so ist die im Zeitelement dt durch Diffusion bewirkte Druckabnahme

(1) $$-dp_1 = k_1 p_1 dt.$$

Ebenso gilt für die zweite Komponente

(1a) $$-dp_2 = k_2 p_2 dt.$$

Hierbei ist $k_1 : k_2 = \sqrt{M_2} : \sqrt{M_1}$, da die Diffusion bei beiden Gasen durch die gleichen Öffnungen und bei gleicher Temperatur erfolgt. Bezeichnet man die Drucke zur Zeit $t = 0$ mit dem Index 0, so ergeben (1) und (1a) integriert:

(2) $$p_1 = p_1^0 e^{-k_1 t},$$

und (2a) $$p_2 = p_2^0 e^{-k_2 t},$$

oder (3) $$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} e^{-(k_1 - k_2)t}.$$

Um t zu eleminieren, schreiben wir (2) in der Form:

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{p_1^0}{p_1} .$$

Einsetzen von t in (3) ergibt dann

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \left(\frac{p_1^0}{p_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1}-1}. \tag{4}$$

Da bei unseren Versuchen stets die eine Komponente (1) in großem Überschuß vorhanden war, und die Zusammensetzung sich nur wenig änderte, so kann man statt p_1^0/p_1 einfach das Verhältnis der Totaldrucke setzen, das wir im folgenden mit n bezeichnen wollen. Setzen wir ferner

$$\frac{k_2}{k_1} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}},$$

so wird (4)

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} n^{\left(\sqrt{\frac{M_1}{M_2}}-1\right)}.$$

Führen wir nun statt der Partialdrucke p_1 und p_2 die Molprozente $100 - x$ und x ein, so ist

$$\frac{100-x}{x} = \frac{100-x_0}{x_0} n^{\left(\sqrt{\frac{M_1}{M_2}}-1\right)}. \tag{5}$$

Zur Rechnung benutzt man praktisch Näherungsformeln. Ist z. B., wie beim Wasserstoff, $x_0 \ll 100$, so wird (5) zu

$$x = x_0 n^{\left(1-\sqrt{\frac{M_1}{M_2}}\right)}. \tag{5a}$$

Für Wasserstoff wäre im oben angenommenen Fall $M_1 = 2$, $M_2 = 3$ und $x_0 = 1{,}6$, also

$$x = 1{,}6\, n^{0{,}1835}. \tag{6a}$$

In den meisten Fällen ist der relative Gewichtsunterschied der Isotopen

$$\frac{M_1 - M_2}{M_2} = \frac{dM}{M},$$

klein gegen Eins, so daß

$$\sqrt{\frac{M_1}{M_2}} - 1 = \frac{1}{2} \frac{dM}{M},$$

gesetzt werden kann. Nimmt man ferner den Fall, der leider wohl stets realisiert sein wird, daß die durch die Diffusion bewirkte Änderung der Zusammensetzung nur klein ist, also $x - x_0 < 100$, so wird (5) zu

$$(5\,b)\qquad \begin{cases} x - x_0 = -\dfrac{(100 - x_0)x_0}{100}\,\dfrac{1}{2}\,\dfrac{dM}{M}\ln n \\ \qquad\quad = -\dfrac{(100 - x_0)x_0}{100}\,\dfrac{dM}{M}1{,}1513\log n. \end{cases}$$

Für Sauerstoff wäre im oben angenommenen Falle $M_1 = 32 \cdot 1{,}008$, $M_2 = 31 \cdot 1{,}008$, also

$$\frac{dM}{M} = \frac{1}{31{,}5} \quad \text{und} \quad x_0 = 25{,}4,$$

somit

$$(6\,b)\qquad x - x_0 = -\,0{,}6925 \cdot \log n\,.$$

Bei unserer unten beschriebenen Diffusionsvorrichtung wurde das Gas nicht, wie bei Ableitung der Formeln angenommen, aus einem Gefäß bei konstantem Volumen ausströmen gelassen, bis sein Druck auf den $n$ten Teil gefallen war, sondern es wurde bei konstantem Druck Gas wegdiffundieren gelassen, bis das Volumen auf den $n$ten Teil verkleinert war. Für die Berechnung des maximalen Effekts, bei idealer Durchmischung und unabhängiger Diffusion der beiden Komponenten, ändert dies nichts. Da bei unserem Diffusionsapparat namentlich die erste Bedingung, völlige Durchmischung, nur bis zu einem gewissen Grade erfüllt war, so wurde der „Wirkungsgrad" des Apparates an einem Wasserstoffsauerstoffgemisch bekannter Zusammensetzung experimentell bestimmt. Es zeigte sich, daß bei Diffusion auf den 30 ten Teil nicht der theoretisch maximal zu erwartende Effekt eintrat, sondern daß die Anreicherung an Sauerstoff nur so groß war, wie sie bei idealer Apparatur einer Diffusion auf den 8,55ten Teil entsprochen hätte. Indem wir, was mindestens der Größenordnung nach zutrifft, für die eigentlichen Versuche den gleichen Wirkungsgrad annehmen, setzen wir zur Berechnung des zu erwartenden Effektes bei Wasserstoff bzw. Sauerstoff, die in gleicher Weise auf den 30ten Teil diffundiert wurden, n ebenfalls gleich 8,55. Dann wird für Wasserstoff nach (6a)

$$x = 1{,}6 \cdot 8{,}55^{0{,}1835} = 2{,}37,$$

d. h. im Falle der Isotopie mußte der Gehalt an Molekülen vom Gewicht 3 durch die Diffusion von 1,6 Proz. auf 2,37 Proz. und der Molenbruch ξ_H der isotopen Atome von 0,008 auf 0,0118 steigen. Für Sauerstoff wird nach (7a)

$$x - x_0 = -0{,}692_5 \log 8{,}55 = -0{,}65,$$

d. h. bei Isotopie mußte der Gehalt an Molekülen vom Gewicht $31 \cdot 1{,}008$ um 0,65 Proz., von 25,4 Proz. auf 24,75 Proz., und der Molenbruch ξ_0 der isotopen Atome vom Gewicht $15 \cdot 1{,}008$ von 0,127 auf 0,1238 abnehmen.

Es bleibt schließlich noch übrig, die hierdurch hervorgerufene Änderung des spezifischen Gewichts des Wassers zu berechnen. Ist v_0 das Volumen eines Mols Wasser, das nach Voraussetzung für alle isotopen Modifikationen gleich sein soll, so ist das spezifische Gewicht des natürlichen Wassers:

$$s_0 = \frac{M_0}{v_0},$$

falls wir M_0 das Molekulargewicht des natürlichen Wassers berechnen. Wird infolge Änderung der Isotopie von Wasserstoff oder Sauerstoff das Molekulargewicht des Wassers gleich M, so wird sein spez. Gewicht:

$$s = \frac{M}{v_0}, \quad \text{also} \quad \frac{s - s_0}{s_0} = \frac{M - M_0}{M_0}.$$

Ist nun ν die Anzahl der Atome eines Elementes im Molekül des Wassers (Wasserstoff $\nu = 2$, Sauerstoff $\nu = 1$) und besteht dieses Element aus zwei Isotopen, deren Atomgewichte sich um den Betrag dA unterscheiden und von denen der Molenbruch des schwereren im natürlichen Wasser ξ_0, im geänderten ξ beträgt, so ist

$$M - M_0 = \nu (\xi - \xi_0)\, dA$$

oder

$$\frac{s - s_0}{s_0} = \nu (\xi - \xi_0) \frac{dA}{M_0}.$$

In unserem Falle ist $M_0 = 18$, $dA = 1$. Ferner ist für Wasserstoff $\nu = 2$ und $\xi - \xi_0 = 0{,}0118 - 0{,}008 = 0{,}0038$. Also wird

$$\frac{s - s_0}{s_0} = 2 \cdot 0{,}0038 \frac{1}{18} = 0{,}00042.$$

Für Sauerstoff ist $\nu = 1$, und $\xi - \xi_0 = 0{,}00325$, also

$$\frac{s - s_0}{s_0} = 0{,}00325 \frac{1}{18} = 0{,}00018.$$

Wir mußten also, falls Wasserstoff bzw. Sauerstoff isotop ist, Wasser von um 0,042 Proz. bzw. 0,018 Proz. höherem spez. Gewicht, als es das natürliche Wasser besitzt, erhalten.

Gasentwicklung.

Die Gase wurden aus 4 U-förmigen Elektrolyseuren entwickelt, die in die 110 Voltleitung hintereinander geschaltet wurden. Während des Betriebes mit 5 bzw. 2,5 Ampere wurden sie mit fließendem Wasser gekühlt.

Diffussionseinrichtung.

Die Atmolyse oder teilweise Trennung von Gasen durch Diffusion ist verschiedentlich angewandt worden, doch handelte es sich hierbei stets um kleinere Mengen, während bei uns mehrere hundert Liter verarbeitet werden mußten.

Anfangs gingen wir so vor, daß wir das Gas durch selbsthergestellte oder von der Königlichen Porzellanmanufaktur bezogene Tonrohre strömen ließen, die sich in dauernd evakuierten Glasgefäßen befanden. Die Prüfung mit einem Wasserstoff-Sauerstoffgemisch ergab, daß die Wirksamkeit ungenügend war. Ebensowenig führten ähnliche Versuche mittels Thermodiffusion zu befriedigenden Ergebnissen. Der Grund für die schlechte Wirkungsweise liegt darin, daß zwar die an der porösen Wand liegenden Gasschichten zunächst mit dem schwereren Bestandteil angereichert werden, dann aber mangels Durchmischung mit dem übrigen Gase sich ein stationärer Zustand einstellt, bei dem die Zusammensetzung des hinausdiffundierenden Gemisches dieselbe ist, wie die des nachgelieferten.

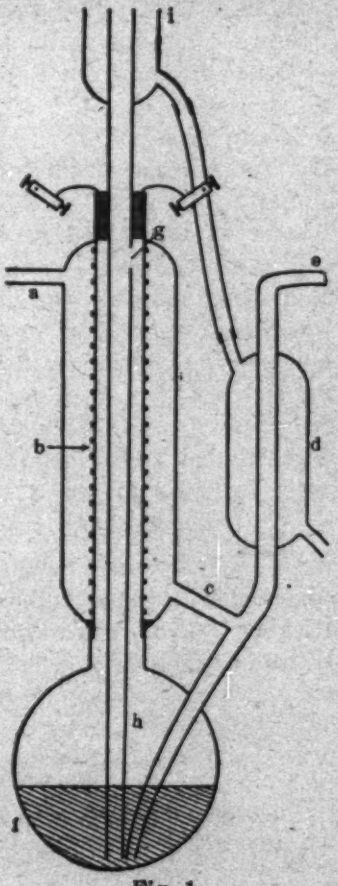


Fig. 1.

Es muß also für eine gute Durchmischung der angereicherten Schichten mit der übrigen Gasmenge gesorgt werden. Wir erreichten dies, indem wir das Gas statt in ein Vakuum in ein anderes Gas diffundieren ließen, eine Methode, die bereits von Tanatar[1]) angewandt worden ist.

Dabei findet durch die Rückdiffusion des anderen Gases eine starke Rührung statt. Als zweites Gas wurde Wasserdampf benutzt, weil dieser sich leicht wieder entfernen läßt. Der Apparat ist in Fig. 1 dargestellt. Das zu untersuchende Gas trat bei *a* ein, strömte an dem Tonrohr *b* entlang, trat durch das Rohr *c*, den Kühler *d*, den Blasenzähler *e* (Fig. 2) in den Verbrennungsofen *k* ein.

Das Wasser im Kolben *f* wurde zum Sieden erhitzt. Der Dampf strömte innen durch das Tonrohr *b* hinauf und durch die seitliche Öffnung *g* des Rohres in den Kühler *i*, wo er bei seiner Kondensation das in *b* aufgenommene Gas abgab. Das kondensierte Wasser floß durch das Rohr *h* in den Kolben zurück. Das Tonrohr wurde durch eine elektrisch geheizte Drahtspirale überhitzt, um eine Verstopfung der Poren durch kondensiertes Wasser zu vermeiden. Die Wirksamkeit wurde mit Wasserstoff geprüft, dem 1,7 Proz. Sauerstoff mit Hilfe eines kleinen, in die Leitung geschalteten Knallgasentwicklers *l* zugesetzt wurde. Im Diffusionsapparat wurden 97 Proz. des Gemisches abgesaugt. Der Rest von 3 Proz. enthielt 8,5 Proz. Sauerstoff, wie sich aus drei übereinstimmenden Versuchen ergab. Hätte der Apparat die theoretische maximale Wirksamkeit besessen so hätte bei Diffusion auf den $n = 30$ten Teil der Sauerstoff nach Formel (5a) von 1,7 Proz. auf

$$1{,}7 \cdot 30^{\left(1-\sqrt{\frac{2}{32}}\right)} = 20{,}7\,\%\,,$$

angereichert werden müssen. Die gefundene Anreicherung von 1,7 Proz. auf 8,5 Proz. würde bei einem idealen Apparat einer Diffusion auf den $n = 8{,}55$ten Teil entsprochen haben

$$\left(8{,}5 = 1{,}7\, n^{\left(1-\sqrt{\frac{2}{32}}\right)}\right).$$

Verbrennungseinrichtung.

Der vom Blasenzähler *e* (Fig. 2) kommende Wasserstoff wurde durch ein mit Kupferoxyd gefülltes Rohr *k* aus Kaliglas

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 41. p. 37. 1902.

geleitet, das elektrisch auf Rotglut erhitzt war. Der hierbei entstehende Wasserdampf wurde in einer Vorlage kondensiert. Bei dem Versuche mit Sauerstoff wurde das Kupferoxyd zunächst zu Kupfer reduziert, sodann der Sauerstoff im Rohr als Kupferoxyd gesammelt und schließlich durch Überleiten von Wasserstoff zu Wasser verbrannt.

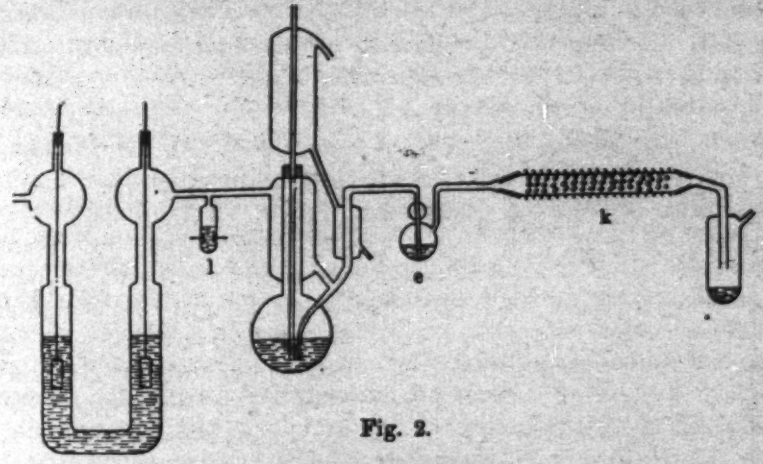


Fig. 2.

Dichtebestimmung.

Da die Herstellung von 1 ccm Wasser bei Wasserstoff 4 Stunden, bei Sauerstoff 8 Stunden dauerte, mußte die Dichtebestimmung an kleinen Mengen ausgeführt werden, um die Versuche nicht allzusehr auszudehnen. Die ersten Messungen wurden mit zwei Ostwaldschen Pyknometern aus Quarz von 5 ccm Inhalt ausgeführt. Um eine höhere Genauigkeit zu erzielen, wurde nach einigen vergeblichen Versuchen folgende Differentialmethode benutzt. Eine Nernstsche Mikrowage befand sich unter Wasser. Das Pyknometer war eine Glaskugel von etwa 5 ccm Inhalt, die an zwei gegenüberliegenden Stellen in offene Kapillaren von etwa 0,3 mm lichter Weite überging. Das mit Wasser gefüllte Pyknometer wurde tariert dann mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt und die Einstellungen verglichen. Die Vorteile dieser Methode vor der gewöhnlichen Pyknometermethode sind folgende:

Durch das Wägen unter Wasser ist die Belastung der Wage gering, daher kann ihre Empfindlichkeit sehr hoch getrieben werden. Die Temperatur braucht nur annähernd ge-

messen zu werden, da ihr Einfluß sehr klein ist. Bei der Füllung des Pyknometers fällt die Einstellung auf eine Marke weg. Schließlich wird der sonst durch Wasserhäute bedingte Wägefehler vermieden. Vor der gewöhnlichen Senkkörpermethode hat die unsrige den Vorzug, daß der Fehler, den die auf den Aufhängungsfaden wirkenden Kapillarkräfte bedingen, vermieden wird.

Da die Wage für spezifische Gewichtsbestimmungen auch in anderen Fällen Anwendung finden kann, sei die Einrichtung näher beschrieben:

In Fig. 3 ist *A* ein Trog aus Spiegelglas. An den Punkten *B* und *C* wurden Glasspitzen angekittet, die einen quer durch den Trog gespannten Quarzfaden trugen. Auf diesem wurde als Wagebalken ein Glasstäbchen von etwa 1 mm Dicke aufgekittet. Die Enden des Stäbchens waren verdickt und zu Schneiden abgeschliffen. Kurz vor den Schneiden waren etwa 2 mm breite Streifen aus Goldschlägerhäutchen angekittet, die über die Schneiden herabhingen und am unteren Ende kleine Kupferhäkchen trugen. In diese wurden die Pyknometer *E* und *F* mittels der hakenförmig umgebogenen Enden der einen Kapillare eingehängt. Dies erfolgte erst, nachdem der Trog mit Wasser gefüllt war. Das Pyknometer *E* war Meßpyknometer, während das etwa gleichgroße Pyknometer *F* als Gegengewicht dauernd hängen blieb. Damit die Wage beim Abhängen von *E* nicht herumschlug, waren als Anschläge rechts und links zwei Glasstäbe mittels übergeschobener Schlauchenden passend eingeklemmt. Die Ablesung geschah mittels eines 10fach vergrößernden Mikroskops mit Okularskala, welches auf das eine Ende des Wagebalkens eingestellt wurde.

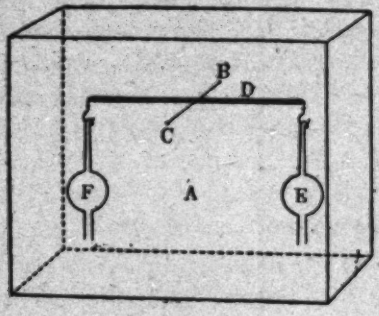


Fig. 3.

Die Messungen verliefen folgendermaßen:

Das Pyknometer *E* wurde mit Leitfähigkeitswasser gefüllt und angehängt. Dann wurde durch Anhängen kleiner Draht-

reiter die Wage so tariert, daß der Balken etwa in der Mitte des Gesichtsfeldes war. Nun wurde zum Temperaturausgleiche 5 Minuten lang ein langsamer Luftstrom durch das Wasser des Trogs geleitet. Hierauf wurde die völlige Beruhigung des Wassers abgewartet, die nach 15 Minuten eingetreten war und die Einstellung des oberen scharfen Randes des Balkens abgelesen. Das Pyknometer wurde nun mit einem Drahthäkchen herausgeholt, entleert und mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt. Nach Anhängen an die Wage wurde in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, die Einstellung festgestellt.

Anfangs zeigte die Wage eine sehr störende dauernde Wanderung des Nullpunktes. Nachdem der anfänglich zur Kittung des Fadens benutzte Marineleim (Siegellack war ungeeignet, weil wasserlöslich) durch amorphes Selen ersetzt worden war, blieb der Nullpunkt, falls die Temperatur sich nicht änderte, konstant. Eine genügende Temperaturkonstanz wurde bei uns durch Einhüllen des Trogs in Watte erreicht. So stieg z. B. die Temperatur im Verlauf einer Versuchsreihe von vier aufeinanderfolgenden Messungen um 0,7°. Dabei verschob sich der Nullpunkt entsprechend um 5 Teilstriche. Diese Verschiebung rührt in der Hauptsache von der Änderung der Spannung des Quarzfadens her, die durch die Ausdehnung des Troges bewirkt wird.

Die Empfindlichkeit der Wage betrug bei den Pyknometern von 5 ccm Inhalt 3 Teilstriche pro $^1/_{100}$ mg, bei denen von 1 ccm Inhalt 7 Teilstriche pro $^1/_{100}$ mg.

Versuchsergebnisse.

Der Wasserstoff wurde auf den 30. Teil diffundiert. Wir erhielten nach mehrtägigem Betriebe etwa 8 ccm Wasser. Das zunächst mit dem Ostwaldschen Pyknometer bestimmte spezifische Gewicht schien ein wenig höher zu sein, als das von Leitfähigkeitswasser, doch lag die Differenz innerhalb der Wägungsfehler. Um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen, wurde das Wasser aus einem ganz aus Jenaer Glas bestehenden Destillationsapparat, der vorher längere Zeit ausgedämpft worden war, zweimal destilliert, das eine Mal unter Zusatz einer Spur Ätzkali, und nach der empfindlichen Methode mit gleich behandeltem Leitfähigkeitswasser verglichen. Folgende Zahlen geben die Einstellung der Wage an:

1. Leitfähigkeitswasser 42,5 · 3. „Isotopes" Wasser 46,0
2. „ 44,5 4. Leitfähigkeitswasser 47,5

Während der Messungsreihe war die Temperatur von 17,2 auf 17,9° gestiegen. Der Unterschied beträgt also sicher weniger als 1 Teilstrich $= 8 \cdot 10^{-6}$ g. Das Pyknometer faßte 5 ccm Wasser, also stimmen die Dichten auf $0{,}6 \cdot 10^{-4}$ Proz. überein.

Wie oben (p. 233) berechnet, hätte bei Isotopie des Wasserstoffs die Dichte des Wassers um $4{,}2 \cdot 10^{-2}$ Proz. größer sein müssen.

Unser Versuch hat also ergeben, daß der Effekt höchstens $^1/_{700}$ des zu erwartenden betragen kann. Demnach kann als erwiesen gelten, daß Wasserstoff nicht merklich isotop ist.

Der Versuch mit Sauerstoff ergab, daß das spezifische Gewicht des gewonnenen Wassers auf $1 \cdot 10^{-4}$ Proz. mit dem des gewöhnlichen Wassers übereinstimmte. Da der Sauerstoff ebenfalls auf $^1/_{30}$ diffundiert worden war, so hätte nach p. 233 das spezifische Gewicht des Wassers um $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ Proz. höher sein müssen. Der gefundene Effekt ist also kleiner als $^1/_{180}$ des zu erwartenden.

Würde man annehmen, daß die *H*- bzw. *O*-Isotopen nicht um eine, sondern um mehrere Kernmasseneinheiten verschieden sind, so hätten die zu erwartenden Effekte noch größer sein müssen. Es ist somit bewiesen, daß bei Annahme der Proutschen Hypothese die Abweichungen der Atomgewichte von der Ganzzahligkeit nicht durch Isotopie erklärt werden können.

Zusammenfassung.

Es wurde experimentell nachgewiesen, daß Wasserstoff und Sauerstoff keine Isotopengemische sind.

Jede Theorie der Kernstruktur, die von der Proutschen Hypothese ausgeht, muß also die Abweichungen der Atomgewichte von der Ganzzahligkeit durch Energiedifferenzen erklären.

Vorstehende Arbeit wurde im August bis November 1918 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Hrn. Prof. Nernst sind wir für die hierzu erteilte Erlaubnis sowie sein anregendes und förderndes Interesse an der Arbeit zu großem Danke verpflichtet. Auch möchten wir Frl. Dr. L. Pusch für mehrfache freundliche Hilfeleistung bei den Versuchen unsern besten Dank aussprechen.

(Eingegangen 7. Januar 1919.)

3. *Messung der Dielektrizitätskonstanten von Mischkörpern mit Hilfe einer Resonanzmethode für Kapazitätsmessungen;*

von Fritz Banneitz.

(Leipziger Dissertation.)

Inhaltsverzeichnis:

I. Einleitung. — II. Über die Theorie des Mischkörpers. — III. Wahl der Versuchsanordnung. — IV. Die Versuchsanordnung. — V. Der Dreiplatten-Kondensator. — VI. Abstimmung der Versuchsanordnung. — VII. Eichung des Meßkreises. — VIII. Prüfung der Versuchsanordnung mit einem geeichten Kondensator. — IX. Prüfung der Versuchsanordnung durch Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Petroleum. — X. Die Wassergitter und die umgebende Flüssigkeit. — XI. Messungen mit den Wassergittern. — XII. Fehlerrechnung. — XIII. Einfluß der Leitfähigkeit des Dielektrikums. — XIV. Berechnung des Formkoeffizienten α und Diskussion der Meßresultate. — XV. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Bei der Berechnung der Dielektrizitätskonstanten von Mischungen bedient man sich noch heute fast ausschließlich der Lorenz-Lorentzschen Formel. Diese hat jedoch zur Voraussetzung, daß die Bestandteile Kugeln in einem gleichförmigen Mittel sind, deren Abstände voneinander so groß sein müssen, daß in genügender Entfernung von den Kugeln gleichförmige Felder auftreten. Nun sind neuerdings Theorien ausgearbeitet worden, bei denen man die Annahme hat fallen lassen, daß die Bestandteile Kugeln sind, oder, daß sie sich in großen Abständen voneinander befinden. Die bei diesen Theorien ausgeführten Rechnungen sind aber nur bis zu einer gewissen Annäherung ausgeführt worden, so daß es erwünscht ist, experimentell zu prüfen, wie sich solche Gemische in Wirklichkeit verhalten. Dabei dürfen nicht die Gemische von Flüssigkeiten und Gasen zugrunde gelegt werden, weil man ganz genau weiß, daß die Molekeln in Wirklichkeit sehr verwickeltere Gebilde sind, und sich höchstens dem elektrischen Felde gegenüber so verhalten, als ob sie aus Kugeln oder anderen Körper-

formen zusammengesetzt seien. Es ist vielmehr erwünscht, solche Gemische künstlich wenigstens teilweise aus festen Körpern zusammenzusetzen, deren Form und Anordnung man vollständig in der Hand hat.

Die vorliegende Untersuchung bezieht sich auf Gebilde mit zylindrischen Bestandteilen, deren Dielektrizitätskonstante durch eine Resonanzmethode bestimmt wird.

II. Über die Theorie des Mischkörpers.

Die Theorie des Mischkörpers ist von Lord Rayleigh[1]) und von Wiener[2]) ausführlich bearbeitet worden. Experimentelle Untersuchungen dazu liegen von Friedel[3]), Ficker[4]), Schiller[5]) und John[6]) vor.

Zunächst kurz die Resultate der Theorie von Wiener. Zu diesem Zweck soll ein einfacher Mischkörper, der aus den beiden Stoffen (I) und (II) zusammengesetzt ist, betrachtet werden. ε_1 sei die D.K. des Stoffes (I), ε_2 die des Stoffes (II), und ε_m die D.K. der Mischung. Durch δ_1 bezw. δ_2 sei das Volumverhältnis beider Stoffe gegeben unter der Bedingung, daß

$$\delta_1 + \delta_2 = 1. \tag{1}$$

Nach Wiener gilt dann die allgemeine Formel

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_2}{\varepsilon_m + u} = \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + u}, \tag{2}$$

u bezeichnet Wiener mit Formkoeffizient. Derselbe ist bei isotroper Anordnung des Mischkörpers von der Form des Stoffes (I), bezw. (II) abhängig. Besteht z. B. Stoff (I) aus Kugeln, die in isotroper Anordnung in Stoff (II) eingebettet sind, so wird $u = 2\varepsilon_2$.

Bei anisotroper Anordnung ist u außerdem noch von der Stellung der Stoffelemente zu den Kraftlinien abhängig und kann Werte zwischen Null und ∞ annehmen. Den Grenzfall

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 34. p. 481. 1892.

2) O. Wiener, Phys. Zeitschr. 5. p. 332. 1904; Leipziger Ber. 61. p. 113. 1909; Leipziger Ber. 62. p. 256. 1910; Leipziger Abh. 32. p. 508. 1912.

3) J. Friedel, Ann. d. Phys. 18. p. 1031. 1905.

4) E. Ficker, Diss. Leipzig. 1909.

5) L. Schiller, Diss. Leipzig. 1911; Ann. d. Phys. 35. p. 981. 1911.

6) W. John, Diss. Leipzig. 1916; Ann. d. Phys. 55. p. 299. 1918.

$u = 0$ erhält man bei Schichten, die sich senkrecht zu den Kraftlinien befinden, den Grenzfall $u = \infty$ bei Schichten parallel zu den Kraftlinien.

Dividiert man u durch die D.K. des einbettenden Mediums, so erhält man die *Formzahl* f.

$$f = \frac{u}{\varepsilon_2} \tag{3}$$

Angenommen, Stoff (I) hat die Form von Kreiszylindern, die parallel zueinander und in gleichen Abständen in Stoff (II) eingebettet sind, so können auch wieder zwei Grenzfälle unterschieden werden. Verlaufen *erstens* die Kraftlinien *parallel* zu den Zylinderachsen, so wird, wie bei den Schichten parallel zu den Kraftlinien $u = \infty$. Gleichung (2) geht für diesen Fall über in

$$\varepsilon_m = \delta_1 \cdot \varepsilon_1 + \delta_2 \cdot \varepsilon_2 . \tag{4}$$

Verlaufen *zweitens* die Kraftlinien *senkrecht* zu den Zylinderachsen, so wird $u = \varepsilon_2$ und Gleichung (2) erhält die Form

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_2}{\varepsilon_m + \varepsilon_2} = \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \tag{5}$$

oder

$$\varepsilon_m = \varepsilon_2 \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + \delta_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - \delta_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} . \tag{6}$$

Die Gleichungen (4) und (5) gelten also für die Grenzfälle ein- und desselben Mischkörpers mit dem Unterschied, daß die Kraftlinien den Körper das eine Mal parallel, das andere Mal senkrecht zu den Zylinderachsen durchdringen. Dieser Körper ist also doppelbrechend. Gleichung (4) würde dem außerordentlichen und Gleichung (5) dem ordentlichen Strahl entsprechen (einachsiger, positiver Kristall).

Die oben angegebenen Werte für Kugeln $u = 2\,\varepsilon_2$, und für Kreiszylinder senkrecht zu den Kraftlinien $u = \varepsilon_2$ gelten jedoch nur dann, wenn sich die eingebetteten Körper in einem vollständig homogenen Felde befinden. Dies ist der Fall, wenn die Körperelemente so weit voneinander entfernt sind, daß sie sich nicht mehr gegenseitig beeinflussen.

Es ist nun festzustellen, bei welchem Mischungsverhältnis diese gegenseitige Beeinflussung eintritt, und wie sie sich dann mit dem Mischungsverhältnis ändert, d. h. es ist die Abhängig-

keit der Größe u von δ_1 bezw. δ_2 zu ermitteln. Dies läßt sich auf folgende Weise erreichen:

Man stellt einen Mischkörper aus zwei Stoffen mit den bekannten Dielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2 her und baut denselben so auf, daß die obengenannten Formeln gelten, z. B. parallele Kreiszylinder. Bestimmt man dann experimentell ε_m, so kann nach Gleichung (2) u berechnet werden. Hierzu ist Gleichung (2) in folgender Form zu benutzen:

$$u = \frac{\varepsilon_1(\varepsilon_m - \varepsilon_2) - \delta_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\varepsilon_m}{\delta_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - (\varepsilon_m - \varepsilon_2)} . \tag{7}$$

Lord Rayleigh[1]) gelangt in einer mehr ins Einzelne gehenden Theorie zu der folgenden Formel, die ebenfalls für die D.K. einer Mischung aus eingebetteten Kreiszylindern senkrecht zu den Kraftlinien gilt:

$$\left\{ \begin{array}{l} n^2 = \dfrac{\varepsilon_m}{\varepsilon_2} = 1 \\ \quad - \dfrac{2\,\delta_1}{\dfrac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} + \delta_1 - \dfrac{3\,\delta_1^4}{\dfrac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}\cdot\pi^4}\left(\dfrac{\pi^4 \cdot 1{,}18034^4}{60}\right)^2 - \dfrac{7\,\delta_1^8}{\dfrac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}\cdot\pi^8}\left(\dfrac{\pi^8 \cdot 1{,}18034^8}{70 \cdot 5!}\right)^2} . \end{array} \right. \tag{8}$$

Diese Gleichung läßt sich auf die übersichtlichere Form

$$\varepsilon_m = \varepsilon_2 \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + \delta_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - \dfrac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}(\delta_1^4 A_1 + \delta_1^8 A_2)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - \delta_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - \dfrac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}(\delta_1^4 A_1 + \delta_1^8 A_2)} \tag{8a}$$

bringen. Hierbei ist

$$A_1 = \frac{3\,\pi^4 \cdot 1{,}18034^8}{60^2} = 0{,}30584 ,$$

$$A_2 = \frac{7\,\pi^8 \cdot 1{,}18034^{16}}{70^2 (5!)^2} = 0{,}013363 .$$

Für kleines δ_1 wird Formel (8a) identisch mit Formel (6)

Formel (8a) in Formel (7) eingesetzt, ergibt

$$u = \varepsilon_2 \frac{1 - \delta_1 + \dfrac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}(\delta_1^4 A_1 + \delta_1^8 A_2)}{1 - \delta_1 - \dfrac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}(\delta_1^4 A_1 + \delta_1^8 A_2)} , \tag{9}$$

eine Formel, die für kleine Werte von δ_1 den früheren Wert $u = \varepsilon_2$ liefert.

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 34. p. 481. (1892).

III. Wahl der Versuchsanordnung.

Die Größe u eines aus Kreiszylindern bestehenden Mischkörpers soll für verschiedene Mischungsverhältnisse in dieser Arbeit bestimmt werden, und zwar sollen die Kreiszylinder senkrecht zu den Kraftlinien angeordnet sein.

Einen Mischkörper dieser Art kann man sich in der Weise denken, daß in einem Raum, der mit Stoff (II) ausgefüllt ist, Kreiszylinder von Stoff (I) so eingebettet sind, daß erstens die Achsen derselben zueinander parallel laufen, und zweitens ein Schnitt senkrecht zu den Zylinderachsen ein isotropes Bild der Anordnung ergibt. Der Brechungsexponent eines solchen räumlichen Gitters läßt sich mit Hilfe von elektrischen Strahlen ermitteln, jedoch gibt ein solches Verfahren Resultate, die bei weitem nicht genau genug sind, um die gewünschte Abhängigkeit von u erkennen zu lassen.

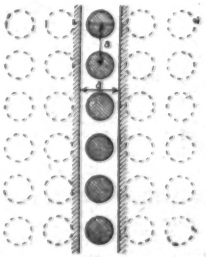


Fig. 1.

Auch die Bestimmung der D.K. eines solchen Mischkörpers stößt praktisch scheinbar auf Schwierigkeiten, da seine Struktur zu grob ist, um ihn für eine normale Apparatur als homogenen Körper betrachten zu können. Dieselben lassen sich jedoch leicht umgehen, wenn man das räumliche Gitter durch ein ebenes ersetzt, das die Bedingungen des räumlichen erfüllt. Ordnet man zwischen zwei parallelen Platten eine Reihe paralleler Kreiszylinder so an, daß ihr gegenseitiger Abstand gleich dem Plattenabstand a ist, so ergänzen die Spiegelbilder, die durch die Platten erzeugt werden, das ebene Gitter zu einem räumlichen. Fig. 1 läßt dieses erkennen. Die punktierten Kreise sind die Spiegelbilder. Ein derart zwischen den Platten eines Kondensators angebrachtes ebenes Gitter gestattet somit die Bestimmung der D.K.

Um eine Vorstellung über die Größe der zu ermittelnden Daten zu bekommen, betrachtet man zunächst einen Mischkörper aus Glas und Luft. Bestehen die Kreiszylinder (I) aus Glas von der D.K. $\varepsilon_1 = 7$, und das umgebende Medium (II) aus Luft ($\varepsilon_2 = 1$), so wird für $a = 10$ mm und für einen Zylinderdurchmesser $d = 5$ mm das Mischungsverhältnis $\delta_1 = 0{,}2$

und $\delta_2 = 0{,}8$. Diese Daten in Formel (6) eingesetzt, ergibt für ε_m 1,35. Für $\delta_1 = 0{,}3$ und $\delta_2 = 0{,}7$ wird $\varepsilon_m = 1{,}58$.

Da sich hiernach ε_m in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis nur in geringem Maße ändert und mithin auch eine Änderung von u sehr klein werden wird, ist es zweckmäßiger, für Stoff (I) nicht Glas, sondern einen Körper von möglichst großer Dielektrizitätskonstanten zu benutzen.

Geeignet wäre z. B. Wasser mit der D.K. 81. Würde man Glasröhren mit Wasser füllen und dasselbe als mit Luft vermischt betrachten, so ergibt sich für obige Mischungsverhältnisse $\varepsilon_m = 1{,}48$, bzw. 1,83. Hierbei ist jedoch der Einfluß des Glases nicht berücksichtigt.

Wiener gibt für eine derartige Mischung aus drei Bestandteilen keine Formel an. Es wäre auch unzweckmäßig, eine solche zu benutzen, da dadurch die Verhältnisse zu kompliziert werden.

Um den Einfluß des Glases zu eliminieren, soll daher in der Weise verfahren werden, daß ein Gitter, bestehend aus Wasser, nicht von Luft, sondern von einem Körper umgeben wird, der die gleiche D.K. wie das Glas hat. Dann sind die Bedingungen der Wienerschen Formel genau erfüllt. Für obige Mischungsverhältnisse würde dann $\varepsilon_m = 9{,}83$ bzw. 11,72 werden.

Da Wasser eine gewisse Leitfähigkeit besitzt, muß die Versuchsanordnung so eingerichtet werden, daß diese Leitfähigkeit des Dielektrikums ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Messungen bleibt. Die Benutzung schneller elektrischer Schwingungen ist also hier erforderlich, und zwar ist es das Günstigste, Schwingungen von möglichst kleiner Wellenlänge zu verwenden. Hier wird jedoch eine Grenze gesetzt durch die Dimensionen des Kondensators, in den das Gitter eingebaut wird. Dieser bildet den einen Bestandteil des Schwingungskreises, den anderen die Selbstinduktion, die zur Koppelung erforderlich ist. Hierdurch ist dann die kleinste Wellenlänge gegeben.

Bei Verwendung eines Kondensators zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten ist es Vorbedingung für die Genauigkeit der Messung, daß sämtliche Kraftlinien im Dielektrikum verlaufen. Das Günstigste hierfür wäre ein geschlossener oder

ein Schutzring-Kondensator. Ersterer kommt hier nicht in Frage, weil in demselben nicht die Gitter angebracht werden können, der zweite gestattet nicht, Schwingungen zu benutzen.

Ein Zweiplatten-Kondensator aber hat für größere Plattenabstände eine nicht zu vernachlässigende Streuung. Auch gehen bei ihm eine Anzahl der Kraftlinien direkt zur Erde.

Es erschien daher als das Günstigste, einen Dreiplatten-Kondensator zu benutzen, dessen beide äußere Platten geerdet sind. Es sind dann allerdings auch zwei Gitter nötig.

Nach einer Untersuchung von Grüneisen und Giebe[1]) ist der Dreiplatten-Kondensator sehr gut zur Bestimmung der D.K. zu gebrauchen. Auch ist die von den Verfassern angegebene Formel zur Berechnung der Kapazität des Dreiplatten-Kondensators genau genug, um auf derselben die ganzen Messungen aufzubauen.

Die sehr viel angewandte Methode, Kapazitäten in Brückenschaltung durch Vergleich mit einer Normalkapazität zu messen, ist wenig geeignet für diese Messungen, da es dabei sehr schwierig ist, die Fehler, die durch die Zuleitungen und Unsymmetrie der Brückenkreise hervorgerufen werden, zu beseitigen. Außerdem erschien es erforderlich, auf gleiche Wellenlänge bei allen Messungsreihen Wert zu legen.

Um die oben erwähnten Fehler zu vermeiden, wurde eine Art Substitutionsmethode ausgearbeitet, bei der die Resonanzlage von Schwingungskreisen, in denen Wellenlänge und Selbstinduktion den gleichen Wert behielten, zur Messung benutzt wurde.

IV. Die Versuchsanordnung.

Bei der hier verwendeten Meßmethode wurden die zu ermittelnden Dielektrizitätskonstanten durch Kapazitätsmessungen gefunden und mit Hilfe der Resonanzmethode bestimmt. Ein Schwingungskreis, in dem die zu messende Kapazität (C_x) parallel zu einer anderen veränderlichen Kapazität C_M lag, wurde auf einen genau definierten Schwingungskreis durch Verändern von C_M abgestimmt. Der jeweiligen Größe von C_M entsprach dann ein bestimmter Wert von C_x. Um von Zuleitungsfehlern frei zu sein, wurde der Kreis durch Substitution geeicht, indem

1) E. Grüneisen u. E. Giebe, Verh. d. D. Phys. Ges. 14. p. 921. 1912.

an Stelle von C_x bekannte Kapazitäten eingeschaltet wurden, für die sich die entsprechenden Größen von C_M finden ließen. Die gesamte Versuchsanordnung geht aus dem Schaltungsschema (Fig. 2) hervor.

Der Wechselstrom-Generator G wird durch den direkt mit ihm gekoppelten Gleichstrommotor M angetrieben. Mittels eines feststehenden Tachometers, das durch eine biegsame Welle mit der Maschinenwelle verbunden war, ließ sich die Tourenzahl genau einstellen und kontrollieren.

Der Motor wurde vom städtischen Netz der Stadt Leipzig gespeist, während der Erregerstrom für den Wechselstrom-Generator einer Batterie entnommen wurde. RT ist ein kleiner Boasscher Resonanz-Transformator[1]) mit verschiebbaren Pri-

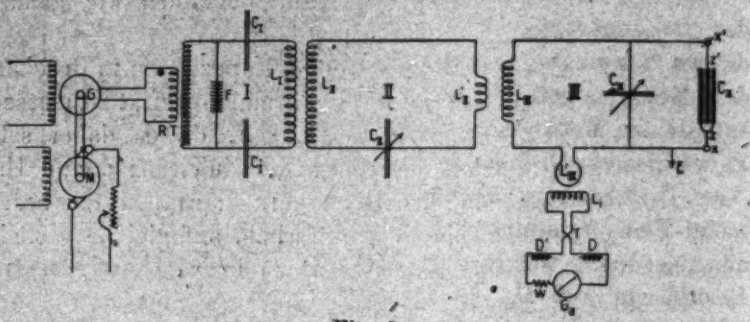


Fig. 2.

märspulen, F eine Löschfunkenstrecke von Boas[2]), die aus 30 Einzelfunkenstrecken zusammengesetzt war und deren Elektroden aus Wolfram bestanden. C_I und C'_I sind Leydener Flaschen von 600 und 740 cm Kapazität. L_I ist eine Flachkupferspirale von 6 Windungen. Die Mitte dieser Spule war geerdet. Dieser aus F, C_I, C'_I und L_I bestehende und in Fig. 2 mit I bezeichnete Schwingungskreis stellt den Stoßkreis dar.

Der Stoßkreis (I) ist mittels der Flachkupferspulen L_I und L_{II} mit dem Sekundärkreis (II) gekoppelt. Letzterer besitzt außer der Spule L_{II} noch die Spule L'_{II} und den Drehkondensator mit Ölfüllung C_{II}, mit dem dieser Kreis abgestimmt

1) H. Boas, Jahrb. f. drahtl. Tel. 3. p. 601. 1910.
2) H. Boas, Jahrb. f. drahtl. Tel. 5. p. 563. 1912.

werden konnte. L_{II} bestand aus 6 Windungen, L'_{II} aus $1^1/_2$ Windungen. Kreis *II* war an der Stelle geerdet, wo das äußere Plattensystem des Drehkondensators mit der Spule L'_{II} verbunden war.

Die Spulensysteme L_I—L_{II} und ebenfalls L'_{II}—L_{III} waren derart gebaut, daß der Koppelungsgrad derselben leicht verändert werden konnte. Fig. 3 gibt eine Abbildung derselben wieder. Das Flachkupferband ist in kreuzförmig zusammengesetzte Stäbe aus Pertinax eingelassen. Das eine Kreuz ist auf dem Sockel fest angebracht, während das andere sowohl verschoben, als auch geneigt werden kann.

Fig. 3.

Durch die Spule L'_{II} ist der Sekundärkreis mit einem dritten Schwingungskreise (*III*), dem Meßkreis gekoppelt. Dieser enthält den Meßkondensator C_M. Es ist dies ein Drehkondensator ohne Dielektrikum mit Mikrometer-Feinverstellung und Noniusablesung[1]), womit sich eine Einstellung auf $^1/_{30}$ Grad erreichen ließ. Derselbe war vor mehreren Jahren von der Reichsanstalt geeicht worden, jedoch stellte sich heraus, daß diese Eichung nicht mehr zuverlässig war. Parallel zu diesem Drehkondensator konnte mittels der Klemmen xx' der Dreiplatten-Kondensator C_x eingeschaltet werden. Die beiden äußeren Platten desselben waren dann mit den feststehenden Platten von C_M verbunden und bei E geerdet.

Kreis *III* enthielt noch die Drahtschleife L'_{III}. Mit dieser konnte die Spule L_J, die aus 5 Windungen bestand, gekoppelt werden. Diese verstellbare Koppelung ist in Fig. 4 wiedergegeben. Die Spule L_J ist dort so angeordnet, daß sie mit Hilfe des Gelenkes A beliebig der Windung L'_{III} genähert werden kann. Die beiden Enden der Spule L_J sind an die

1) S. Arndt, Diss. Leipzig. 1911.

beiderseitig des Hartgummistabes H angebrachten Klemmen kk' geführt. In diesen und den daneben liegenden Klemmen dd' wurden die Zuführungsdrähte des Thermoelementes T befestigt. Zwischen den Klemmen dd' und gg' liegt je eine kleine Drosselspule DD' mit Eisenkern, wie sie an elektrischen Klingeln verwendet werden. Dieselben dienten dazu, das Eindringen von Hochfrequenzströmen in die Galvanometerleitung zu verhindern. An die Klemmen gg' ist die Galvanometerleitung angeschlossen.

Das Thermoelement wurde in einer Art hergestellt, die mit der von Rudolf[1]) große Ähnlichkeit hat. Vier 1,5 mm starke Kupferdrähte wurden derart in einem Hartgummistück

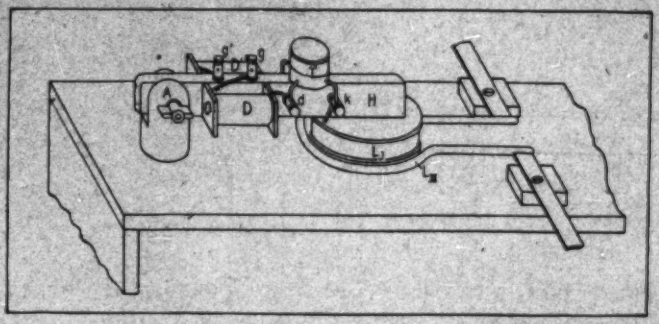


Fig. 4.

befestigt, daß sich an den vier Drahtenden die 0,0208 mm starken Eisen- bzw. Konstantendrähte bequem anlöten ließen; auch die Kreuzungsstelle wurde verlötet. Außerdem wurde das ganze Thermoelement durch einen Hartgummideckel mit Glasfenster abgeschlossen, um vom Luftzug unabhängig zu sein.

Als Galvanometer diente ein Drehspul-Spiegelinstrument von Keiser & Schmidt. Der Widerstand desselben betrug ca. 13 Ohm. Um den Ausschlag dieses Instrumentes aperiodisch zu machen, mußten 100 Ohm in die Galvanometerleitung eingeschaltet werden, da der Widerstand des Thermoelementes nur wenige Ohm betrug.

Die Ablesevorrichtung für das Galvanometer war objektiv, und zwar wurde eine 2 m lange Skala benutzt, die in einem Abstand von 3 m vom Instrument aufgehängt war.

---

1) W. Rudolf, Diss. Leipzig. 1911.

Die Leitungsbahnen sämtlicher Schwingungskreise bestanden aus 1 mal 10 mm Kupferband mit gut verlöteten Verbindungsstellen. Außerdem waren, wie bereits erwähnt, sämtliche Schwingungskreise und auch der Galvanometerkreis geerdet.

Die Energie der schwach gedämpften Schwingung im Kreise *II* war verhältnismäßig groß, so daß die Koppelungen zwischen Kreis *II* und *III* und ebenfalls zwischen Kreis *III* und Kreis *J* sehr lose gewählt werden konnten, so daß keine Rückwirkung zu bemerken war.

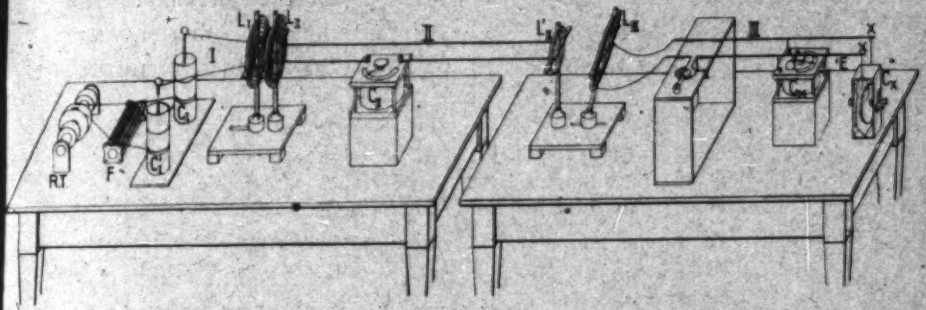


Fig. 5.

Fig. 5 gibt eine Skizze der gesamten Versuchsanordnung. Die Bezeichnungen sind dort dieselben wie bei Fig. 2.

V. Der Dreiplatten-Kondensator.

Bei allen Messungen mit Platten-Kondensatoren, und ganz besonders bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten mit Hilfe eines solchen ist es die Randstrahlung, die die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Resultate ungünstig beeinflußt. Außerdem treten noch beim Zweiplatten-Kondensator Kraftlinien zwischen Platten und Erde über, die unter anderem stark von den in der Nähe des Kondensators befindlichen Gegenständen abhängig sind und leicht Anlaß zu falschen Resultaten geben können.

Letzteres ist beim Dreiplatten-Kondensator vermieden, bei dem die beiden äußeren Platten geerdet sind und somit nur die mittlere Platte Potentiale gegen Erde erhält.

Von Grüneisen und Giebe[1]) ist der Dreiplatten-Kon-

1) E. Grüneisen und E. Giebe, l. c.

densator und seine Anwendung zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten fester Körper untersucht worden unter Benutzung der folgenden Formel:

$$C = \underbrace{\frac{R^2}{2a}}_{C_1} + \underbrace{\frac{R}{\pi} \cdot 1{,}1078}_{C_2} + \underbrace{\frac{2}{3} \cdot \frac{R}{\pi} \cdot f\left(\frac{2d}{a}\right)}_{C_3}, \tag{10}$$

wobei bedeutet:

R = Plattenradius, a = Plattenabstand, d = Plattendicke.

$$f\left(\frac{d}{a}\right) = f(x) = (1 + x)\ln(1 + x) - x \ln x \tag{11}$$

oder

$$f\left(\frac{2d}{a}\right) = \left(1 + \frac{2d}{a}\right)\ln\left(1 + \frac{2d}{a}\right) - \frac{2d}{a} \cdot \ln\left(\frac{2d}{a}\right). \tag{12}$$

C_1 ist die Kapazität, die durch diejenigen Kraftlinien hervorgerufen wird, die auf dem kürzesten Wege zwischen den Platten übertreten und ein gleichmäßiges Feld zwischen denselben erzeugen. C_2 ist die Randkorrektion und C_3 die Dickenkorrektion. Kraftlinien, die von der mittleren Platte zur Erde übergehen, sind bei dieser Formel nicht berücksichtigt. Ihr Einfluß ist auch so klein, daß durch denselben die Resultate nicht über die Meßfehler hinaus beeinflußt werden. Grüneisen und Giebe haben diese Formel mit der Maxwellschen Anordnung der absoluten Kapazitätsmessung geprüft und haben dabei im Maximum einen Fehler von 0,5 % festgestellt. Diese Messungen sind mit verschiedenen Plattengrößen und Plattenabständen ausgeführt worden, und es läßt sich bei den Resultaten kein Gang abhängig von Plattengröße oder Plattenabstand bemerken.

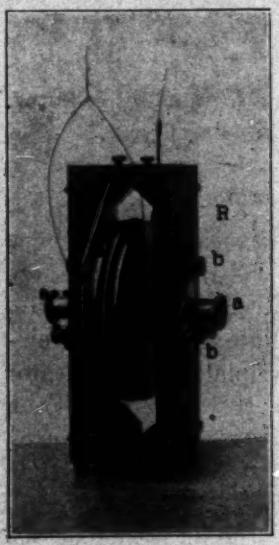


Fig. 6.

Der hier zur Verwendung gelangte Dreiplatten-Kondensator ist in Fig. 6 wiedergegeben. Die Konstruktion desselben ist

aus Fig. 7 zu ersehen. Er besteht aus einer mittleren festen und zwei verschiebbaren Platten, die symmetrisch zu beiden Seiten der mittleren Platte angeordnet sind. Die Platten waren aus 5 mm starkem Rotguß angefertigt, und die Flächen derselben mit äußerster Sorgfalt abgedreht worden. Das ganze Plattensystem war in ein stabiles Gestell *R* aus Pertinax eingebaut, dessen Ecken mit Hartgummiklötzen versteift waren. Pertinax hat gegenüber ähnlichen Materialien den Vorteil, daß

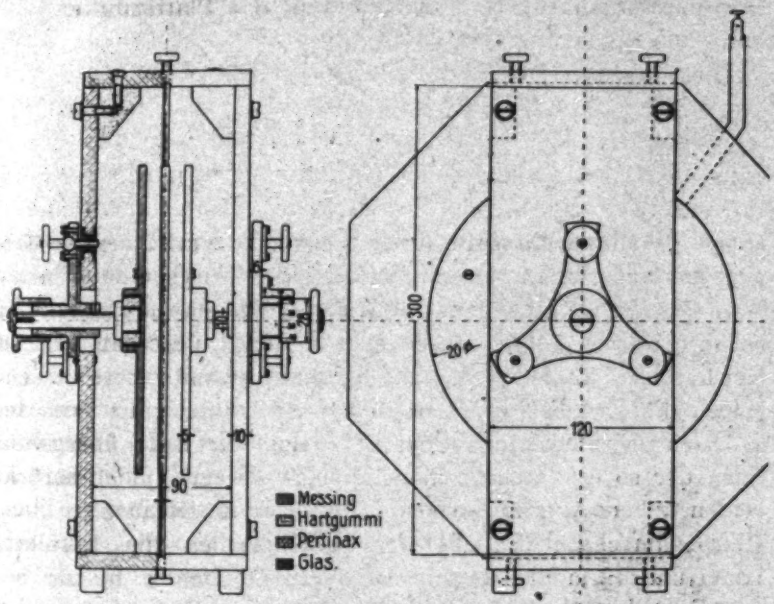


Fig. 7.

es sehr stabil ist. Außerdem wird es nicht von den hier verwendeten Flüssigkeiten angegriffen. Die mittlere Platte war am Rand mit einer Nute versehen mit der sie in eine passend geschliffene Glasscheibe (*G*) von 4 mm Dicke eingesetzt und mit einer Mischung aus Asbest und Wasserglas festgekittet wurde. Diese Platte mit Glasrahmen ließ sich seitlich in das Pertinax-Gestell einschieben und mit vier Schrauben aus Fieber feststellen. Die beiden äußeren Platten sind auf einer 10 mm starken Achse isoliert aufgeschraubt, die sich in einem verstellbaren Lager verschieben läßt. Diese Verschiebung geschieht mittels der mit Mikrometergewinde versehenen Trommel *a*,

deren Umfang in 100 Teile geteilt ist, so daß sich hiermit eine Einstellung des Plattenabstandes auf $^1/_{1000}$ mm herstellen läßt. Mit Hilfe der drei Stellschrauben (b) kann das Lager mit der betreffenden Platte gegen die mittlere Platte verstellt werden. Hiermit wurde die Parallelstellung der Platten bewerkstelligt.

Zum Einstellen der Mikrometerschraube und zum Parallelstellen der Platten dienten je drei genau geschliffene Stahlkugeln (wie sie in Kugellagern verwendet werden) von 9,525 mm Durchmesser, deren Genauigkeit auf $^1/_{1000}$ mm geprüft worden war. Sie wurden an dünnen Fäden symmetrisch zu den drei Stellschrauben b zwischen den Platten frei aufgehängt. Vor dem Hereinhängen der Kugeln wurden die beiden Mikrometerschrauben auf die Zahl 9,525 mm eingestellt, sodann wurden mittels der Stellschrauben b die Platten so weit von einander entfernt, daß die Kugeln zwischen den Platten frei hängen konnten. Durch Rückwärtsdrehen der Stellschrauben konnten nun die äußeren Platten allmählich wieder so weit der mittleren genähert werden, bis die Kugeln gerade von den Platten berührt wurden, ohne jedoch eingeklemmt zu werden. Diese Einstellung ließ sich auch auf $^1/_{1000}$ mm genau ausführen. Da jedoch die Ebenheit der Platten um etwa $^1/_{100}$ mm differierte, ließ sich diese Genauigkeit der Einstellung nicht voll ausnutzen. Nach der so erfolgten Parallelstellung der Platten konnten die beiden äußeren Platten gegen die mittlere mit Hilfe der beiden Mikrometerschrauben auf jeden beliebigen Abstand zwischen 1 mm und 15 mm eingestellt werden.

Die Platten dieses Kondensators waren auswechselbar, so daß solche verschiedener Größe benutzt werden konnten. Bei den Messungen wurden die drei Plattengrößen von 15, 20 und 25 cm Durchmesser benutzt.

VI. Abstimmung der Versuchsanordnung.

Zur Erzeugung einwandfreier Schwingungen war die Abstimmung der einzelnen Schwingungskreise vorzunehmen und die Resonanzlage der einzelnen Kreise zu prüfen. Zunächst wurde der Maschinenkreis abgestimmt. Für die beiden hintereinandergeschalteten Kapazitäten C_I und C'_I des Stoßkreises wurde die Resonanzlage der Wechselstrommaschine bei 800 Umdrehungen pro Minute gefunden, für den Fall, daß der Reso-

nanztransformator fest gekoppelt war. Diesen 800 Touren der Wechselstrommaschine entsprachen, da dieselbe 75 Pole besaß, 500 Perioden pro Sekunde. Diese Periodenzahl wurde für sämtliche Messungen beibehalten, und die Tourenzahl der Maschine mit Hilfe des Tachometers konstant gehalten. Das Tachometer hatte einen Meßbereich für 500 bis 1000 Umdrehungen pro Minute und eine Skala von 16 mm Durchmesser, so daß die Einstellung desselben auf 0,2% genau vorgenommen werden konnte. Bei den späteren Beobachtungen stellte sich die Notwendigkeit einer genau konstanten Tourenzahl heraus, um eine konstante Energieabgabe der Maschine zu erzielen.

Unter diesen Verhältnissen war zwischen Maschine und Primärwickelung des Transformators einerseits und Sekundärspule des Transformators und den beiden hintereinandergeschalteten Flaschen anderseits, eine scharf ausgeprägte Resonanzlage vorhanden. Unterhalb 650 und oberhalb 950 Umdrehungen fand kein Funkenübergang mehr statt.

Sodann wurde der Sekundärkreis *II* auf den Stoßkreis *I* abgestimmt. Zu diesem Zweck wurde eine kleine Spule mit ca. 20 Windungen benutzt, die direkt mit einem empfindlichen Hitzdrahtinstrument verbunden war. Diese Spule wurde derart in das Feld von L'_{II} gebracht, daß ein Ausschlag am Hitzdrahtinstrument beobachtet werden konnte. Dann wurde der Drehkondensator C_{II} einerseits, und die Koppelung L_{II} gegen L_I anderseits so eingestellt, daß das Hitzdrahtinstrument einen maximalen Ausschlag anzeigte.

Nunmehr wurde auch noch die Erregung der Wechselstrommaschine so eingestellt, daß an der Funkenstrecke ein reiner Ton wahrnehmbar war. Bei 0,4 Ampère war dies der Fall, und zwar entsprach dieser Ton einem solchen mit einer Schwingungszahl 500 pro Sekunde. Es fand also pro Periode ein Funkenübergang statt.

In dem so abgestimmten Sekundärkreis wurde eine schwach gedämpfte Schwingung erzeugt. Mit einem Wellenmesser ergab sich, daß dieselbe eine Wellenlänge von 158 m hatte, und ein logarithmisches Dekrement von 0,04.

Auf Kreis *II* wurde der Meßkreis *III* in loser Koppelung abgestimmt.

Bekanntlich ist die Spitze einer Resonanzkurve nicht so

genau durch Einstellung zu bestimmen, wie Punkte rechts und links der Resonanzlage. Es wurde daher bei der Abstimmung von Kreis *III* auf Kreis *II* folgendermaßen verfahren:

Zunächst blieben die Klemmen xx' (Fig. 2) frei, so daß in Kreis *III* nur der Drehkondensator C_M eingeschaltet war. Dieser wurde so eingestellt, daß das Galvanometer den maximalen Ausschlag anzeigte. Dann wurde die Koppelungsspule L_J der Windung L'_{III} so weit genähert, bis der Ausschlag des Galvanometers etwa 150 Dezimeter auf der Skala betrug. Dann wurde die Mikrometerschraube des Meßkondensators C_M nach kleinerer Kapazität so weit verdreht, bis der Galvanometer-Ausschlag etwa den Wert 130 Dezimeter erreicht hatte. Hierfür wurde die Einstellung des Kondensators abgelesen und ein Punkt der Resonanzkurve gewonnen, und zwar ein solcher links von der Spitze. Nun wurde die Mikrometerschraube des Meßkondensators entgegengesetzt nach zunehmender Kapazität gedreht, über die Resonanzlage hinaus, bis zu einem Punkt, der symmetrisch zu dem ersten, auf dem anderen Ast der Resonanzkurve lag, und dem wiederum ein Galvanometer-Ausschlag von 130 Skalenteilen entsprach. Dies wurde mehrere Male wiederholt und dadurch die Spitze der Resonanzkurve gewonnen. Die so gefundenen Punkte wurden auf Millimeterpapier aufgetragen und die Mittellinie der Resonanzkurve graphisch ermittelt.

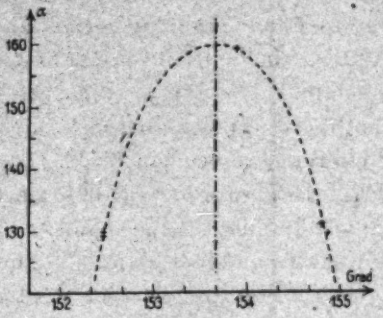


Fig. 8.

Als Beispiel sind in Tab. I die Daten und in Fig. 8 die dazu gehörende Resonanzkurve wiedergegeben. Sie entspricht den Werten für R_0 der letzten Reihe von Tab. II.

Tabelle I.

Beobachtete Daten für $R_0 = 153{,}66$ Grad.

Kondensatorstellung	153° 54′	152° 28′	154° 52′	152° 28′	154° 48′
Galvanometer-Ausschlag . .	158	130	129,5	129,5	131

Genau so wurde verfahren, wenn der Dreiplatten-Kondensator an die Klemmen xx' gelegt war. Die Differenz bei den Einstellungen des Meßkondensators ist dann der Kapazität des an die Klemmen xx' angeschlossenen Dreiplatten-Kondensators proportional.

Wie schon erwähnt, konnte Einstellung des Meßkondensators mit Hilfe des Nonius auf $^1/_{30}$ Grad erfolgen, und $^1/_{30}$ Grad entspricht hier einer Kapazität von 0,2 cm.

VII. Eichung des Meßkreises.

An die Klemmen xx' des Kreises *III* (Fig. 2) soll die zu messende Kapazität C_x angeschlossen werden. Dieser Schwingungskreis wird nun einmal ohne und einmal mit C_x durch Verändern von C_M auf Kreis *II* abgestimmt. Hierdurch erhält man zwei Resonanzlagen am Kondensator C_M, deren Differenz dann als Maß für die Größe der Kapazität C_x gelten kann. Würde man für C_M einen Drehkondensator verwenden, dessen Kapazität für die verschiedenen Gradstellungen bekannt ist, so würde C_x gleich der aus der Differenz der beiden Einstellungen sich ergebenden Kapazität sein. Dies trifft jedoch nicht ganz zu, weil die Verbindungsleitungen von C_x mit C_M Kapazität und Selbstinduktion besitzen, wodurch die Messung nicht unbedeutend beeinflußt wird. Um von diesen Fehlern freizukommen, wurde durch eine modifizierte Substitutionsmethode der Kreis *III* in der Weise geeicht, daß an die Klemmen xx' zunächst bekannte Kapazitäten gelegt wurden, für die die Einstellungen des Meßkondensators C_M bei Resonanz ermittelt wurden. Es entspricht dann jede Stellung von C_M einer bestimmten an den Klemmen xx' liegenden Kapazität.

Da für diese Eichung keine Normal-Kapazität zur Verfügung stand, wurde statt dessen der Dreiplatten-Kondensator benutzt, dessen Kapazität nach der Formel (10) von Grüneisen und Giebe berechnet wurde. Wie aus den späteren Messungen hervorgeht, lieferte diese Methode genügend genaue Resultate, um auf derselben die ganzen Messungen aufzubauen. Die Eichung wurde folgendermaßen ausgeführt:

Die Einstellung der Maschine, der Wellenlänge und der übrigen Konstanten war stets dieselbe, wie in Kapitel VI be-

schrieben, auch bei den späteren Messungen, wenn nichts anderes angegeben ist.

Die Selbstinduktion L_{III} wurde so abgeglichen, daß der Kreis *III* in Resonanz mit dem fest eingestellten Kreis *II* war, wenn der Drehkondensator C_M als alleinige Kapazität des Kreises etwa 155 Grad aufwies. Diese Einstellung wurde vor jeder Messungsreihe kontrolliert und mit Hilfe der Resonanzkurve (wie in Kapitel VI beschrieben) genau bestimmt. Sie ist in Tab. II mit R_0 bezeichnet.

Tabelle II.

Eichung der Versuchsanordnung.

$2R$ cm	a mm	C_b cm	R_0 Grad	R Grad	α Grad	$A = \frac{C_b + 4}{\alpha}$
25	1,0	794,58	156,55	11,62	144,83	5,513
	1,1	723,27		27,01	129,44	5,621
	1,2	663,84		39,00	117,45	5,683
	1,3	613,60		48,79	107,66	5,735
	1,5	533,06		64,26	92,19	5,826
	1,7	471,49	Mittelwert	75,45	81,00	5,870
	2,5	323,53	156,45	102,12	54,33	6,030
	3,0	271,04		111,16	45,29	6,079
	4,0	205,31		122,33	34,12	6,133
	6,0	139,33		133,36	23,09	6,207
	8,0	106,16		138,80	17,65	6,320
	12,0	72,85	156,35	144,32	12,13	6,276
25	8,0	106,16	154,35	136,53	17,82	6,181
25	10,0	86,22	154,35	139,84	14,51	6,220
25	12,0	72,85	154,35	141,99	12,36	6,219
15	8,0	100,12	153,66	136,92	16,74	6,225
15	12,0	28,08	153,66	148,59	5,07	6,330

Dann wurde an die bisher freien Klemmen xx' der auf einen bestimmten Wert eingestellte Dreiplatten-Kondensator angeschlossen, und Kreis *III* durch Veränderung von C_M wieder in Resonanz mit *II* gebracht. Die sich hierbei ergebende Einstellung wurde wieder wie oben, mit Hilfe einer Resonanzkurve, genau ausgemittelt und mit R bezeichnet. R von R_0 subtrahiert, ergibt den Wert α; das ist die Anzahl der Grade von C_M, die der berechneten Kapazität des Dreiplatten-Kondensators (C_b) entsprechen.

Es sei hier gleich bemerkt, daß bei der Einstellung R_0

die Zuleitungen nur bis zu den Klemmen xx' an der Anordnung waren. Die beiden kurzen Verbindungen zz' der Klemmen xx' mit dem Dreiplatten-Kondensator wurden im allgemeinen am Dreiplatten-Kondensator befestigt gelassen. Hat man nun z. B. den Dreiplatten-Kondensator mit den Platten von 25 cm Durchmesser und dem Abstand $a = 0{,}3$ cm und der dafür sich berechnenden Kapazität von 271,04 cm, so wird jetzt bei der Eichung nicht allein dies an die Anordnung angeschlossen, sondern außerdem noch die Kapazität der kleinen Zuleitungsdrähte $c_{zz'}$. Die Kapazität dieser Zuleitungen wurde getrennt bestimmt und zu $c_{zz'} = 4$ cm ermittelt. Würde man die berechnete Kapazität C_b als Funktion von a auftragen, so würde man eine Kurve erhalten, die für große Werte von C geradlinig verläuft, für kleine Werte dagegen stark nach unten umbiegt. Diese Umbiegung kommt durch die Kapazität von 4 cm der Zuleitungen zustande, weil diese bei kleinen Kapazitäten des Dreiplattenkondensators schon eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen. Trägt man dagegen als Ordinate die wirklich an xx' angeschlossene Kapazität $C_b + 4$ cm auf, so erhält man auch für kleine Werte eine gerade Linie. Dies ist bei der aufgestellten Eichkurve geschehen. Um noch die Ablesegenauigkeit an derselben zu vergrößern, wurden als Ordinaten nicht die berechneten Kapazitäten, sondern diese dividiert durch die Anzahl der an C_M zurückgestellten Grade (α) aufgetragen. Man erhält dann auch eine gerade Linie. Für die Ordinaten, die mit A bezeichnet werden sollen, und die sich mit einer Genauigkeit von 0,0005 ablesen ließen, gilt dann folgende Beziehung:

$$A = \frac{C_b + 4}{\alpha}. \tag{13}$$

Fig. 9 gibt diese Eichkurve wieder. A ist die Ordinate und α die Abzisse. Für kleine Kapazitäten fallen die gemessenen Punkte nicht alle genau auf diese Gerade. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Ablesung bei kleinen Kapazitäten nicht mit der Genauigkeit wie bei großen erfolgen kann. Es wurden daher aus den beobachteten Daten die Mittelwerte gebildet und daraus die Eichkurve (Fig. 9) konstruiert.

Soll die Kapazität irgendeines Kondensators mit dieser Anordnung bestimmt werden, so muß man berücksichtigen, daß

nach der Eichkurve die jeweils an den Klemmen xx' liegende Kapazität gemessen wird. Will man die wirkliche Kapazität eines Kondensators, der mit den Verbindungsleitungen zz' an die Klemmen xx' gelegt ist, bestimmen, so muß man die Kapazität der Zuleitungen $c_{zz'}$ von dem Resultat subtrahieren. Man verfährt dann bei dieser Messung ähnlich wie bei der Eichung. R_0 wird gefunden bei freien Klemmen xx'; R nach-

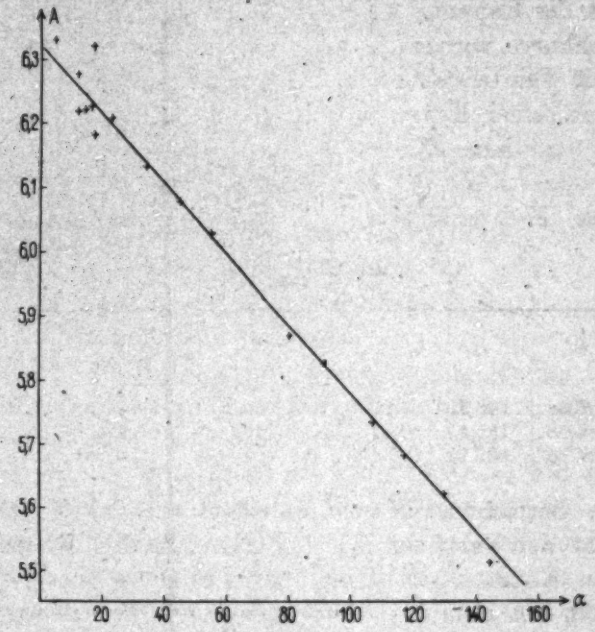


Fig. 9.

dem der Kondensator dort angeschlossen ist. Die Differenz $R_0 - R$ ist gleich α. Zu diesem α ergibt sich aus der Eichkurve die dazu gehörende Größe A. $c_{zz'}$ sei die Kapazität der Zuleitungen zz', die auf dieselbe Weise gefunden wird. Dann ist die wirkliche Kapazität des Kondensators

$$C = A \cdot \alpha - c_{zz'}. \tag{14}$$

Die Genauigkeit dieser Methode der Kapazitätsmessung beträgt etwa $\pm$ 0,3 cm. Die Größe des Meßbereiches dieser Anordnung hängt von der Größe des Meßkondensators C_M ab. Bei dem hier verwendeten Meßkondensator konnten Kapazitäten

bis 800 cm gemessen werden. Die Güte der Feinverstellung ist natürlich auch für die Genauigkeit mit maßgebend.

VIII. Prüfung der Versuchsanordnung mit einem geeichten Kondensator.

Um die Genauigkeit der Methode unter Zugrundelegung des Dreiplattenkondensators als Normale zu kontrollieren, wurde zunächst die Kapazität eines Kondensators gemessen, von dem eine Eichkurve vorhanden war. Es war dies ein Drehkondensator mit Feinverstellung und Noniusablesung von der Firma Huth mit einer Kapazität von 40 bis 220 cm. Dieser Kondensator war kurze Zeit vorher von der genannten Firma geeicht worden. Die für die Gradstellungen 30, 90 und 160 erhaltenen Meßresultate sind in Tab. III zusammengestellt.

Tabelle III.

Grad	R_0	R	$\alpha \cdot A = C'$	$C = C' - 2{,}5$	C Huth	Diff.
30	156,38	146,51	9,87·6,271 = 61,9 cm	59,4 cm	62,9	+ 3,5
90	156,38	135,44	20,94·6,211 = 130,1 „	127,6 „	131,6	+ 4,0
160	156,38	122,22	34,16·6,140 = 209,7 „	207,2 „	211,8	+ 4,6

Die Bezeichnungen sind dieselben wie in Tab. II. Die Kapazität der Verbindungsdrähte zwischen den Klemmen xx' und dem Kondensator betrug 2,5 cm. Diese von C' subtrahiert, gibt den richtigen Kapazitätswert des Kondensators. Die Werte der vorletzten Rubrik sind der von der Firma Huth gelieferten Eichkurve entnommen. Der Unterschied zwischen diesen und den gemessenen Werten beträgt im Mittel 4 cm. Die drei gemessenen Punkte liegen genau auf einer Geraden. Vergleicht man beide Eichkurven, so findet man, daß beide zueinander fast parallel verlaufen, daß aber die letztere für alle Punkte ca. 4 cm weniger ergibt. Die Parallelität der Kurven spricht dafür, daß die hier gemessenen Kapazitätswerte *relativ* richtig sind. Der geringe Unterschied im absoluten Werte kann dadurch erklärt werden, daß die Eichung der Firma Huth nicht mit der Genauigkeit, besonders in bezug auf die Zuleitungen, ausgeführt wurde, wie es mit der Methode hier möglich ist. Auch wäre es möglich, daß die Abweichungen

durch Veränderung des Plattenabstandes infolge von Erschütterungen während des Transports hervorgerufen worden sind.

IX. Prüfung der Versuchsanordnung durch Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Petroleum.

Eine weitere Prüfung der Versuchsanordnung wurde dadurch vorgenommen, daß die Dielektrizitätskonstante von Petroleum bestimmt wurde. Es sollte ermittelt werden, ob die D.K. ein und desselben Stoffes bei verschiedenen Plattengrößen und Plattenabständen immer den gleichen Wert behält. Die Benutzung eines anderen Stoffes wie Petroleum, z. B. Benzol, dessen Konstitution und Reinheit genauer definiert ist, ließ sich nicht ausführen, da es infolge des Krieges nicht möglich war, die erforderliche Menge zu beschaffen.

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß die Kapazität des Dreiplattenkondensators zuerst in Luft bestimmt wurde. Dann wurde derselbe mit der gleichen Einstellung in einen Trog mit Petroleum gesetzt und wiederum die Kapazität bestimmt. Der Quotient dieser beiden Werte ergab dann die Dielektrizitätskonstante. In Tab. IV sind die Daten dieser

Tabelle IV.

Dielektrizitätskonstante von Petroleum.

$2R$ cm	a mm	R_0	R_L	R_P	a_L	a_P	C_L cm	C_P cm,	ε
25	3	154,22	108,78	54,31	45,44	99,91	272,18	573,57	2,107
25	6	154,22	131,00	105,07	23,22	49,15	139,92	293,75	2,099
25	8	154,22	136,52	117,13	17,70	37,09	106,41	223,14	2,097
25	12	154,22	141,97	128,86	12,25	25,36	72,66	152,90	2,104
25	8	154,35	136,58	116,96	17,82	37,39	106,99	224,9	2,102
25	10	154,35	139,84	124,15	14,51	30,20	86,68	182,1	2,101
25	12	154,35	141,99	128,82	12,36	25,53	73,32	154,0	2,100
20	4	154,33	132,16	107,56	22,17	46,77	133,50	280,3	2,100
20	8	154,33	142,68	130,33	11,65	24,00	68,98	144,6	2,097
20	12	154,33	146,12	137,67	8,21	16,66	47,55	99,8	2,099
20	8	154,26	142,55	130,16	11,71	24,10	69,35	145,3	2,096
20	10	154,26	144,67	134,63	9,59	19,63	56,13	118,0	2,104
20	12	154,26	146,06	137,58	8,20	16,68	47,51	99,9	2,101
15	3	153,66	136,92	118,68	16,74	34,98	100,30	210,4	2,098
15	6	153,66	144,63	135,28	9,03	18,38	52,64	110,4	2,097
15	8	153,66	146,56	139,38	7,10	14,28	40,65	85,22	2,097
								Mittelwert =	2,100

Messungen zusammengestellt. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in Tab. II. Die Indizes L, bzw. P bedeuten, daß sich die betreffenden Messungen auf Luft, bzw. auf Petroleum, als Dielektrikum beziehen. Die einzelnen Rubriken ergeben sich aus folgenden Beziehungen:

$$R_0 - R_L = \alpha_L; \qquad R_0 - R_P = \alpha_P;$$
$$C_L = \alpha_L \cdot A - c_{a'}; \qquad C_P = \alpha_P \cdot A' - c_{a'};$$

wobei $c_{a'} = 4$ cm ist. A, A', ... sind die zu dem betreffenden α gehörenden Eichfaktoren, die sich aus der Kurve (Fig. 9) ergeben.

Der hier gefundene Mittelwert für die Dielektrizitätskonstante des Petroleums ergibt sich zu 2,100. Die größte Abweichung einer Messung von diesem Mittelwert beträgt 0,33%. Der mittlere Fehler dieses Mittelwertes berechnet sich zu $\pm$ 0,0008. Man kann also annehmen, daß der Wert 2,100 der Dielektrizitätskonstanten des Petroleums mit einer Genauigkeit von 0,04% entspricht.

Aus Tab. IV geht ohne weiteres hervor, daß die gemessenen Werte der Dielektrizitätskonstanten bei homogenem Dielektrikum unabhängig von Plattengröße und Plattenabstand und somit auch unabhängig von der Randstrahlung sind. Ferner ergibt sich, daß mit dieser Versuchsanordnung absolut richtige Resultate für Dielektrizitätskonstanten innerhalb der Fehlergrenze von 0,04% erzielt werden können. Wäre die Korrektion für die Zuleitungen nicht richtig, so könnte ε keinen konstanten Wert annehmen. Auch ist hierdurch nachgewiesen, daß die Formel von Grüneisen und Giebe in bezug auf Plattengröße und Plattenabstand richtig ist.

X. Die Wassergitter und die umgebende Flüssigkeit.

In Kapitel III ist angedeutet worden, wie der Mischkörper, der hier untersucht werden soll, beschaffen sein muß, damit er die Bedingungen von Gleichung (5) erfüllt. Die Herstellung eines solchen Mischkörpers geschah in der Weise, daß Glasröhren, die mit Wasser gefüllt waren, mit einem gewissen Abstand a der Röhren voneinander, zu einem Gitter vereinigt wurden, daß sich zwischen die Platten des Dreiplattenkondensators einschieben ließ. Der zwischen den Kondensatorplatten

dann noch frei bleibende Raum wurde mit einer Flüssigkeit ausgefüllt, die die D.K. des Glases hatte. Hierdurch wurde erreicht, daß die Wasserzylinder mit der D.K. $= \varepsilon_1$ von einem dielektrisch homogenem Stoff mit der D.K. $= \varepsilon_2$ umgeben waren.

Für die Herstellung der Gitter wurden dünnwandige Präzisionsglasröhren aus Jenaer Glas verwendet, die von der Firma Schott & Genossen, Jena bezogen waren. Diese Glasröhren mußten möglichst gerade sein und eine gleichmäßige lichte Weite besitzen. Aus 1000 von obengenannter Firma gelieferten Röhren wurden die geeignetsten ausgesucht. Dies geschah in der Weise, daß von allen geraden Röhren zunächst diejenigen ausgewählt wurden, die zylindrisch waren, und deren innerer Durchmesser 5 mm $\pm$ 0,2 mm betrug. Diese Ausmessung geschah mittels Schublehre. Außerdem wurde kontrolliert, ob die Röhren an allen Stellen gleichmäßig gerundet waren, und ob die Wandstärke nicht zu dick war. Letztere betrug zwischen 0,5 und 0,6 mm. Die so als geeignet befundenen Röhren wurden an dem einen Ende zugeschmolzen und dann etwa 5 cm hoch mit Wasser gefüllt.

Darauf wurde die Füllung weiter fortgesetzt und zwar wurde das jetzt einzufüllende Wasser einer Bürette entnommen, deren Kalibrierung die eingefüllte Wassermenge auf 1 cbmm genau erkennen ließ. Auf diese Weise wurden die Röhren bis auf etwa 5 cm unter den oberen Rand gefüllt. Aus der Länge dieses so eingefüllten Wasserzylinders und dessen Volumen, das durch die Angabe der Bürette festgestellt war, konnte dann der mittlere Querschnitt des Wasserzylinders berechnet werden.

Dann wurden die Röhren bis auf etwa 1 cm voll gefüllt, zugeschmolzen und numeriert. Von diesen so hergestellten Wasserröhren wurden wiederum die besten ausgesucht und aus ihnen die Gitter hergestellt. Hierdurch wurde eine genügende Genauigkeit in der Bestimmung des Wasserquerschnittes erreicht, da nur der Teil ausgemessen wurde, der zwischen den Platten zur Wirkung gelangt.

Zu den Messungen wurden Gitter mit den Röhrenabständen 8, 10 und 12 mm, gemessen von Mitte zu Mitte der Röhren, benutzt, und zwar waren wegen Verwendung des Dreiplatten-Kondensators von jedem dieser Gitter zwei gleiche notwendig. Tab. V gibt ein Verzeichnis der zu den einzelnen

Tabelle V.

Gitter 8 mm				Gitter 10 mm				Gitter 12 mm			
a		b		a		b		a		b	
Nr.	qcm	Nr.	qcm	Nr.	qcm	Nr.	qcm	Nr.	qcm	Nr.	qcm
45	0,2070	32	0,2051	1	0,2105	31	0,2030	106	0,2158	10	0,2059
56	0,2083	16	0,2018	2	0,2045	32	0,2051	77	0,2054	56	0,2083
99	0,2203	119	0,2200	3	0,2155	33	0,2150	116	0,2181	20	0,2042
17	0,2058	15	0,2005	4	0,2100	34	0,1979	41	0,2045	43	0,2060
65	0,2173	75	0,2049	5	0,1926	35	0,2141	75	0,2049	47	0,2060
4	0,2100	101	0,2191	6	0,2025	36	0,2050	31	0,2030	54	0,2045
38	0,2025	110	0,2208	7	0,2133	37	0,1999	65	0,2173	33	0,2150
34	0,1979	107	0,2205	8	0,1983	38	0,2025	98	0,2135	49	0,2037
39	0,1977	6	0,2025	9	0,2086	39	0,1977	108	0,2160	57	0,2095
77	0,2054	109	0,2192	10	0,2059	40	0,1942	23	0,2104	61	0,2011
23	0,2104	66	0,2000	11	0,1944	41	0,2045	36	0,2050	37	0,1999
57	0,2095	117	0,2200	12	0,1965	42	0,1975	35	0,2141	55	0,2150
31	0,2030	106	0,2158	13	0,2018	43	0,2060	9	0,2086	63	0,2055
43	0,2060	95	0,2203	14	0,2090	44	0,1956	52	0,1998	16	0,2018
9	0,2086	33	0,2150	15	0,2005	45	0,2070	86	0,2171	66	0,2000
121	0,2060	113	0,2190	16	0,2018	46	0,1997	45	0,2070	2	0,2045
20	0,2042	10	0,2059	17	0,2058	47	0,2060	120	0,2139	93	0,2178
19	0,2005	108	0,2160	18	0,1997	48	0,1948	85	0,2143	121	0,2060
120	0,2139	85	0,2143	19	0,2005	49	0,2037	38	0,2025	28	0,2137
59	0,2037	98	0,2135	20	0,2042	50	0,1889	4	0,2100	6	0,2025
29	0,2159	52	0,1998	21	0,1983	51	0,1975	81	0,2129	7	0,2133
47	0,2060	81	0,2129	22	0,1878	52	0,1998	17	0,2058	87	0,2171
46	0,1997	76	0,2000	23	0,2104	53	0,1954	26	0,2061	32	0,2051
96	0,2140	71	0,2184	24	0,1979	54	0,2045	96	0,2140	59	0,2037
116	0,2181	26	0,2161	25	0,1920	55	0,2150	19	0,2005	15	0,2005
93	0,2178	61	0,2011	26	0,2061	56	0,2083				
103	0,2168	36	0,2050	27	0,1967	57	0,2095				
51	0,1975	63	0,2055	28	0,2137	58	0,1897				
86	0,2171	37	0,1999	29	0,2159	59	0,2037				
54	0,2045	2	0,2045	30	0,2125	60	0,2080				
105	0,2283	49	0,2037								
102	0,2170	55	0,2150								
7	0,2133	41	0,2045								
87	0,2171	18	0,1997								
21	0,1983	35	0,2141								
62	0,2080	28	0,2137								
13	0,2018	27	0,1967								
	0,2089		0,2099		0,2036		0,2023		0,2096		0,2068
	0,2094 qcm				0 2029 qcm				0,2082 qcm		
	± 0,00089				± 0,00057				± 0,00162		

Gittern benutzten Röhren und den mittleren inneren Querschnitt derselben. Die Rubriken a und b kennzeichnen die beiden Gitter von gleichem Röhrenabstand. Am Fuße der Tabelle sind die arithmetischen Mittelwerte des Wasserquerschnitts für jedes einzelne Gitter und für je zwei zusammengehörende Gitter angegeben.

Hieraus ergeben sich die Mischungsverhältnisse δ_1 und δ_2 (vergl. p. 240). Für die Gitter mit dem Röhrenabstand 8 mm muß nach p. 243 ein Plattenabstand von 8 mm am Dreiplatten-Kondensator benutzt werden. Es kommt also auf einen Raum von 0,8 × 0,8 qcm ein Wasserquerschnitt von 0,2094 qcm. Da nach (2) die Beziehung

$$\delta_1 + \delta_2 = 1 \tag{2}$$

gelten muß, so ergibt sich für

Gitter 8 mm $\delta_1 = 0{,}2094 : 0{,}64 = 0{,}3272$,
„ 10 „ $\delta_1 = 0{,}2029 : 1 = 0{,}2029$,
„ 12 „ $\delta_1 = 0{,}2082 : 1{,}44 = 0{,}1446$.

Es wurden zuerst die Gitter mit 10 mm Röhrenabstand angefertigt und mit diesen die Messungen ausgeführt, sodann die Gitter mit 8 mm und zuletzt die Gitter mit 12 mm Röhrenabstand.

Das Zusammenfügen der Röhren zu den Gittern geschah folgendermaßen:

Auf einer geschliffenen Glasplatte von 35 cm Breite wurden die Röhren ausgerichtet. Zur Herstellung des richtigen Röhrenabstandes wurden zwei Schienen aus Messing, die kammartig dem Röhrenabstand entsprechend ausgeschnitten waren, über die Röhren gelegt. Sodann wurden die Enden der Röhren mittels Wachskitt in einem aus geschliffenen Glasplatten hergestellten Kasten festgegossen. Die auf diese Weise hergestellten Gitter besaßen genügend Stabilität und ließen sich bequem zwischen die Kondensatorplatten einschieben. Um die Gitter zwischen den Kondensatorplatten richtig einstellen zu können, wurde ein Holzgestell benutzt, dessen Ausführung aus Fig. 10 zu ersehen ist. Die vier Hartgummischrauben auf jeder Seite des Gestelles gestatten in einfacher Weise die Gitter auf die Mitte zwischen den Platten einzustellen und dort festzuhalten.

Wie eingangs erwähnt, soll der Mischkörper, der Wienerschen Formel entsprechend, aus nur zwei Stoffen zusammengesetzt sein. Es muß also der zwischen den Kondensatorplatten nach Einsetzen des Gitters noch freibleibende Raum mit einem Stoff, am zweckmäßigsten einer Flüssigkeit, ausgefüllt werden, die die gleiche D.K. wie das Glas hat.

Zur genauen Bestimmung der D.K. des für die Glasröhren verwendeten Glases wurden von der obengenannten Firma

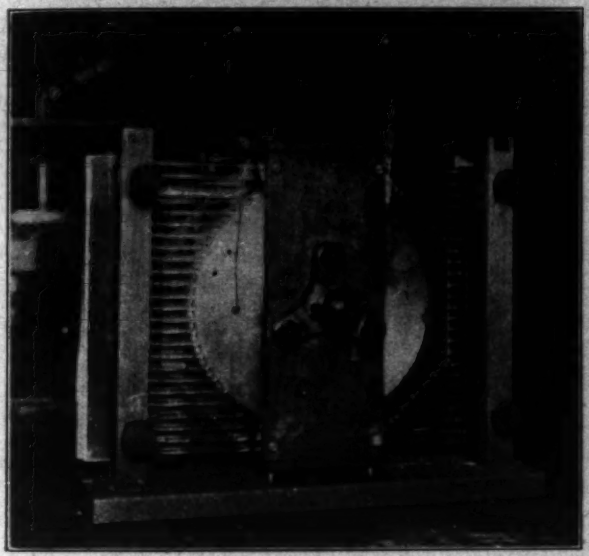


Fig. 10.

zwei gegossene Platten von der gleichen Glassorte geliefert. Diese Platten wurden planparallel abgeschliffen und dann die D.K. derselben zu 7,50 bestimmt. Eine Flüssigkeit fast gleicher Dielelektrizitätskonstanten ist Anilin. Durch Zusatz von Benzol konnte die D.K. derselben verkleinert, durch Zusatz von Alkohol vergrößert werden. Diese Abgleichung geschah in der Weise, daß der Dreiplattenkondensator in einen Trog gesetzt wurde, der mit Anilin gefüllt war. Zunächst wurde nun die Kapazität des Dreiplattenkondensators in Anilin bestimmt, sodann die beiden Glasplatten zwischen die Platten des Kondensators geschoben, das Ganze wieder in Anilin ge-

taucht und die Kapazität gemessen. Es wurde dann entweder Alkohol oder Benzol zugesetzt, bis sich kein Unterschied zwischen den Kapazitäten ergab, einmal, wenn die Glasplatten eingeschoben waren, das andere Mal, wenn sie entfernt waren. Die so hergestellte Mischung wurde für die späteren Versuche benutzt.

Die D.K. für destilliertes Wasser ließ sich mit der hier verwendeten Versuchsanordnung nicht bestimmen. Es wurde hierfür der Wert 81,0 eingesetzt, der sich als Mittelwert aus den Messungen anderer Autoren ergibt.

Durch obiges Verfahren wird der Raum zwischen den Platten des Kondensators ausgefüllt mit einem Mischkörper, der in dielektrischer Beziehung aus nur zwei Stoffen mit den Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_1 = 81{,}0$ und $\varepsilon_2 = 7{,}50$ besteht.

XI. Messungen mit den Wassergittern.

Diese Messungen sind in fast derselben Weise ausgeführt worden, wie es in Kapitel IX beschrieben ist; auch die dort angegebenen Konstanten wurden beibehalten. Die Messungen geschahen mit der Wellenlänge $\lambda = 158$ m. Auch wurde bei jedem Versuch sowohl die Zimmertemperatur als auch die Temperatur der Flüssigkeit, der Barometerstand und die Feuchtigkeit der Luft abgelesen, um gegebenenfalls die Abhängigkeit auftretender Unregelmäßigkeiten von diesen Größen feststellen zu können. Die Messungen geschahen für jedes Gitter mit den drei verschiedenen Plattengrößen von 15, 20 und 25 cm Durchmesser der Kondensatorplatten. Der Plattenabstand war stets gleich dem Abstand der Röhren des verwendeten Gitters. Die ermittelten Daten sind in Tab. VI zusammengestellt. Die Indizes *L*, *F* und *G* bedeuten, daß sich die betreffenden Werte auf die Messungen mit dem Dreiplatten-Kondensator in Luft (*L*), in der Flüssigkeit (*F*) und mit den Gittern in der Flüssigkeit (*G*) beziehen.

Bei der Ausführung der Messungen wurde nun folgendermaßen verfahren: Die Maschine wurde etwa eine halbe Stunde vor Beginn der Versuche in Betrieb gesetzt, um ein möglichst gleichmäßiges Laufen derselben zu gewährleisten. Sodann wurde der Kreis *III* mit Kreis *II* in Resonanz gebracht und die Selbstinduktion L_{III} so eingestellt, daß bei freien Klemmen xx'

Tabelle VI.

Messungen mit den Wassergittern.

$2R$ cm	R_0	R_L	R_F	R'_F	R_G	α_L	α_F	α_G	C_L cm	C_F cm	C_G cm	ε_2	$\Delta\varepsilon_2$	ε_m	$\Delta\varepsilon_m$	$\varepsilon_m/\varepsilon_2$	$\Delta\varepsilon_m/\varepsilon_2$
									Gitter 12 mm; $\delta_1 = 0{,}1446$								
15	153,83	148,72	119,80		110,66	5,11	34,03	43,17	28,17	204,9	258,8	7,275	0,17	9,185	0,22	1,262	0,005
15	154,06	148,98	119,50		110,24	5,08	34,56	43,82	27,98	207,9	262,7	7,431	0,18	9,385	0,23	1,263	0,005
20	156,08	147,91	98,22		81,71	8,17	57,86	74,37	47,31	343,8	436,0	7,264	0,12	9,215	0,15	1,268	0,003
20	154,24	146,00	95,15		78,29	8,24	59,09	75,95	47,73	350,8	444,8	7,350	0,12	9,318	0,15	1,268	0,003
25	154,22	141,95	61,68	125,15	98,50	12,25	92,51	26,65	72,64	534,6	680,2	7,358	0,08	9,362	0,12	1,273	0,002*
25	154,17	141,88	60,25		31,94	12,26	93,92	122,23	72,73	541,8	687,7	7,450	0,08	9,454	0,11	1,269	0,002
									Gitter 10 mm; $\delta_1 = 0{,}2029$								
15	144,40	138,70	103,05		86,47	5,70	41,35	57,93	31,86	248,1	344,1	7,791	0,17	10,79	0,25	1,386	0,005
15	143,47	137,55	103,07		86,80	5,92	40,40	56,67	33,25	242,6	337,0	7,300	0,19	10,14	0,21	1,389	0,005
15	143,85	138,08	102,79		86,40	5,77	41,06	57,45	32,30	246,4	341,4	7,632	0,16	10,57	0,22	1,386	0,005
20	143,97	134,62	73,40		42,37	9,37	70,57	101,60	54,78	415,2	582,8	7,582	0,11	10,64	0,15	1,403	0,003
20	143,38	133,81	74,02		43,53	9,59	69,38	99,87	56,14	408,5	572,4	7,280	0,10	10,21	0,14	1,401	0,003
20	153,91	144,35	84,61		54,41	9,56	69,30	99,50	55,95	408,1	571,8	7,298	0,10	10,22	0,15	1,400	0,003
25	143,88	129,26	32,29	102,89	53,93	14,62	111,68	48,87	87,37	634,1	889,9	7,262	0,07	10,18	0,11	1,402	0,002*
25	143,71	129,01	29,85	88,63	38,17	14,69	113,90	50,46	87,79	646,0	905,1	7,359	0,07	10,31	0,11	1,402	0,002*
									Gitter 8 mm; $\delta_1 = 0{,}3272$								
15	152,19	145,18	101,90		62,09	7,01	50,29	90,10	40,06	300,2	521,5	7,499	0,14	13,02	0,24	1,736	0,005
15	154,59	147,53	104,75		65,08	7,07	49,85	89,52	40,45	297,8	518,5	7,362	0,13	12,82	0,24	1,741	0,005
20	156,53	144,87	69,47	113,88	40,17	11,66	87,53	73,71	69,02	507,9	897,7	7,356	0,09	13,00	0,17	1,768	0,003*
20	154,56	142,91	67,30	131,43	38,38	11,65	87,26	73,05	68,99	506,8	899,9	7,345	0,08	13,03	0,17	1,774	0,003*
25	170,92	153,43	29,90	160,24	38,63	17,49	141,02	121,61	104,90	779,5	1383,6	7,427	0,06	13,19	0,12	1,776	0,002*
25	154,66	136,85	11,13	154,65	29,85	17,81	143,53	124,80	106,90	791,4	1409,9	7,404	0,06	13,19	0,12	1,781	0,002*

der Drehkondensator C_M die Einstellung R_0 etwa 155° hatte. War dies geschehen, so wurde R_0 mit Hilfe der Resonanzkurve, wie in Kapitel VI beschrieben, genau ermittelt. Dann wurde der Dreiplatten-Kondensator mit eingestelltem Plattenabstand (bei Gitter 12 mm mit einem Plattenabstand von 12 mm usw.) an die Klemmen xx' angeschlossen und wiederum durch Abstimmung auf Resonanz die neue Stellung des Drehkondensators R_L ermittelt. R_F ergab sich in derselben Weise, nachdem der Dreiplattenkondensator mit unveränderter Einstellung in einen Trog mit der Flüssigkeit gesetzt worden war. Zuletzt wurde ebenso R_G bestimmt. Hierbei waren die Gitter wie in Fig. 10 zwischen die Kondensatorplatten eingeschoben und das Ganze war in den Trog mit der Flüssigkeit gesetzt. Aus den in dieser Weise beobachteten Kondensatorstellungen ergibt sich der der an xx' liegenden Kapazität entsprechende Wert α in Kondensatorgraden.

$$(15) \qquad \begin{cases} R_0 - R_L = \alpha_L, \\ R_0 - R_F = \alpha_F, \\ R_0 - R_G = \alpha_G. \end{cases}$$

Für diese Werte α findet man aus der Eichkurve Fig. 9 die dazu gehörenden Eichfaktoren A, die mit α multipliziert die an den Klemmen xx' liegende Kapazität in Zentimetern ergeben. Wird hiervon noch die Kapazität der Zuleitungen zz', die beim Dreiplattenkondensator 4 cm betrug, subtrahiert, so erhält man die wirkliche Kapazität des Dreiplattenkondensators in Zentimetern. Es ist also:

$$(16) \qquad \begin{cases} \alpha_L \cdot A_1 - 4 = C_L, \\ \alpha_F \cdot A_2 - 4 = C_F, \\ \alpha_G \cdot A_3 - 4 = C_G. \end{cases}$$

$C_F : C_L$ ergibt ε_2, und $C_G : C_L$ ergibt ε_∞. Die Messungen wurden in der gleichen Art für die verschiedenen Plattengrößen und die verschiedenen Gitter durchgeführt.

Für die in Tab. VI mit einem Stern gekennzeichneten Messungsreihen mußte jedoch die Art der Messung etwas abgeändert werden, da in diesen Fällen Kapazitäten über 800 cm gemessen werden mußten und die eben beschriebene Art nur bis zu 800 cm ausreichte. Es wurde daher bei den mit einem Stern gekennzeichneten Messungsreihen in der

Weise verfahren, daß zuerst die Kapazität des Kondensators in Luft und dann in der Flüssigkeit in derselben Weise bestimmt wurde wie bisher. Setzt man jetzt noch das Gitter in den Kondensator, so wird dadurch die Kapazität so sehr vergrößert, daß die Skala des Meßkondensators zur Erzielung der Resonanz nicht mehr ausreicht. Es wurde daher, nachdem die Kapazität in Flüssigkeit (R_F) nach der bisherigen Methode bestimmt war, diese im Schwingungskreis unverändert gelassen, dagegen die Selbstinduktion des Kreises verkleinert. Dadurch wurde erreicht, daß bei gleicher Wellenlänge des Kreises und bei gleicher Kapazität des Dreiplattenkondensators die Kapazität des Meßkondensators für die Resonanzlage größer werden konnte. War die Stellung des Meßkondensators bei Bestimmung von R_F zum Beispiel 10°, so wurde dann die Selbstinduktion so weit verkleinert, bis der Meßkondensator bei Resonanz etwa 150° anzeigte (R'_F). Hierdurch war dann wiederum ein Spielraum von etwa 140°, dem 700 cm entsprechen, am Meßkondensator vorhanden, und man konnte nun die Dielektrizitätskonstante im Dreiplattenkondensator noch um das Doppelte vergrößern und auf Resonanz einstellen. Die hierbei gemessenen Werte der Gradeinstellung konnten nun natürlich nicht mehr aus der Kurve Fig. 9 ermittelt werden, sondern es mußte für jede dieser Messungen eine besondere Eichung vorgenommen werden.

Eine solche Eichung soll im folgenden an Hand der letzten Messungsreihe der Tab. VI beschrieben werden.

Die Daten $R_0 = 154{,}66$, $R_L = 136{,}85$ und $R_F = 11{,}13$ waren ebenso wie bei den Messungsreihen ohne Stern gefunden worden; ebenso die sich hieraus mit Hilfe der Eichkurve Fig. 9 ergebenden Werte $C_L = 106{,}90$ und $C_F = 791{,}4$.

Bei der letzten Messung $R_F = 11{,}13$ befand sich an den Klemmen $x\,x'$ der Dreiplattenkondensator in Flüssigkeit. Für die folgende Messung wurde nun die Selbstinduktion L_{III} verkleinert, während der Dreiplattenkondensator in Flüssigkeit unverändert in Kreis *III* verblieb. Die Verkleinerung von L_{III} hatte zur Folge, daß bei Resonanz der Meßkondensator jetzt die Einstellung $R'_F = 154{,}65$ erhielt. Sodann wurden die Gitter in den Dreiplattenkondensator eingesetzt und durch

Verändern von C_M wieder die Resonanzlage ermittelt. Es ergab sich $R_G = 29{,}85$. Dies von R'_F subtrahiert gibt $\alpha_G = 124{,}80$.

Für dieses α_G muß nun der Faktor A besonders ermittelt werden, da, wie bereits erwähnt, die Eichkurve Fig. 9 hier nicht mehr benutzt werden kann, weil die Kapazitätsverteilung im Kreise *III* eine andere geworden ist.

Zu dem Zweck wurde an Stelle des Dreiplattenkondensators in Flüssigkeit an die Klemmen $x\,x'$ bei unverändertem C_M der Drehkondensator C_H mittels der Zuleitungen $y\,y'$ gelegt (vgl. Fig. 11) und durch Verändern desselben wieder auf Resonanz eingestellt. Dann ist, wenn $c_{yy'}$ die Kapazität der Zuleitungen $y\,y'$ bedeutet

17) $$C_F + c_{zz'} = C_H + c_{yy'}.$$

Da der Kondensator C_H keine Feinverstellung besaß, konnte mit demselben nur grob auf Resonanz abgestimmt werden. Er wurde in der so ermittelten Lage festgestellt. Dann wurde mit Hilfe der Feinverstellung des Meßkondensators C_M (wie in Kapitel VI beschrieben) die Resonanzlage E_0 genau eingestellt. Es ergab sich $E_0 = 155{,}43°$.

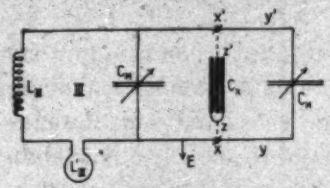


Fig. 11.

Nun wird noch an die Klemmen $x\,x'$ eine bekannte Kapazität gelegt, die die Größe $C_G - C_F$ haben soll. Dies geschah wieder mit dem Dreiplattenkondensator. Derselbe wurde mit den Platten von 25 cm Durchmesser und einem Plattenabstand von ca. 1,2 mm eingestellt, und seine Kapazität wie oben unter Zugrundelegung der Eichkurve Fig. 9 zu 653,99 cm inklusive Zuleitungen gemessen. Dann wurde er mittels der gleichen Zuleitungen an die Klemmen $x\,x'$ angeschlossen (wie aus Fig. 11 hervorgeht) und wieder durch Verändern von C_M Resonanz hergestellt. Die Resonanzlage war jetzt bei $E_1 = 22{,}72°$. Dies von E_0 subtrahiert gibt $\alpha_1 = 132{,}71$.

Da dieser Wert α_1 größer als α_G ausgefallen ist, wird noch ein zweiter Wert α_2 in der gleichen Weise ermittelt, der kleiner als α_G sein soll. Der Dreiplattenkondensator als Normale wurde zu diesem Zweck mit einem Plattenabstand

von ca. 1,3 mm eingestellt, so daß seine Kapazität sich zu $C_2 = 604{,}53$ cm durch Messung ergab. Man findet dann ebenso $E_2 = 33{,}71°$ und $\alpha_2 = 121{,}72$.

Ferner ist nach (13), da C_1 bzw. C_2 die Kapazitäten inklusive Zuleitungen bedeuten

$$A_1 = \frac{C_1}{\alpha_1} = 4{,}9290,$$

$$A_2 = \frac{C_2}{\alpha_2} = 4{,}9666.$$

Für α_G ergibt sich dann graphisch $A_G = 4{,}9553$. Die durch die Gitter hervorgerufene Vergrößerung der Kapazität ist also:

$$C'_G = \alpha_G \cdot A_G = 124{,}80 \cdot 4{,}9553 = 618{,}41 \text{ cm}.$$

Der in Tab. VI mit C_G bezeichnete Wert stellt aber die Gesamtkapazität des Dreiplattenkondensators mit Gittern in Flüssigkeit dar. Es ist also zu setzen:

$$C_G = C_F + C'_G = 791{,}44 + 618{,}41 = 1409{,}85 \text{ cm}.$$

In Tab. VI ist außerdem noch $\varepsilon_m/\varepsilon_2$ angegeben, und zwar zeigt es sich, daß dieser Wert bei ein und derselben Plattengröße und denselben Gittern konstant ist. Die Schwankungen für den Wert ε_2 bei verschiedenen Messungen sind hauptsächlich auf den Einfluß der Temperatur der Flüssigkeit zurückzuführen. Da nun die Temperaturkoeffizienten des Wassers und des Anilins annähernd die gleichen sind, so muß diese Verschiedenheit bei Bildung des Quotienten $\varepsilon_m/\varepsilon_2$ herausfallen.

Für ε_2, ε_m und $\varepsilon_m/\varepsilon_2$ sind in den mit Δ bezeichneten Rubriken der Tab. VI die maximalen Fehler angegeben, wie sie sich aus den Formeln des Kapitels XII unter Zugrundelegung eines möglichen Fehlers von $\Delta R = {}^1/_{15}{}^0$ berechnen. Hierbei zeigt sich auch, daß die Werte $\varepsilon_m/\varepsilon_2$ eine größere Genauigkeit besitzen als die Werte ε_2 und ε_m. Dies ist auch noch darauf zurückzuführen, daß bei Bildung des Quotienten $\varepsilon_m/\varepsilon_2$ ein Teil der Fehler herausfällt, bzw. kleiner wird. In Kapitel XII ist die Berechnung dieser Fehler ausführlich beschrieben.

Übersichtlicher werden die hier gefundenen Resultate durch Fig. 12, wo ε_2 als Abzisse und ε_m als Ordinate aufgetragen sind. Es ist dort deutlich zu erkennen, daß die Werte, die zu einem Gitter und einem Plattendurchmesser

gehören, auf einer geraden Linie liegen, und daß alle diese geraden Linien parallel zu einander verlaufen.

Rechnet man nach der Wienerschen Formel (9) ε_m für die benutzten Mischungsverhältnisse und die verschiedenen ε_2 aus und trägt die ermittelten Werte in Fig. 12 ein, so erhält man auch hierfür gerade Linien, die zu den anderen parallel verlaufen. Diese sind für die den drei Gittern entsprechenden Verhältnissen berechnet und in Fig. 12 gestrichelt eingezeichnet.

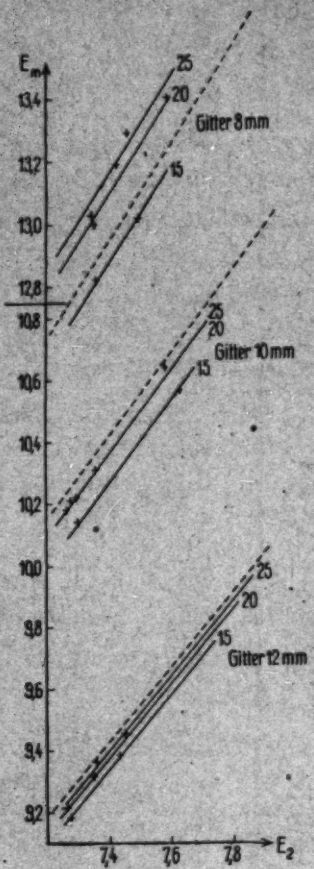


Fig. 12.

Die für verschiedene Plattendurchmesser und ein und dasselbe Gitter gefundenen Werte von ε_m liegen auf verschiedenen zueinander parallelen Geraden. Dies ist dadurch zu erklären, daß besonders bei kleinem Plattendurchmesser und großem Plattenabstand eine starke Streuung der Kraftlinien auftritt. Es ist in Fig. 12 deutlich zu erkennen, daß der Unterschied der Werte zwischen den Plattendurchmessern 15 und 20 cm größer ist, als zwischen 20 und 25. Daraus kann geschlossen werden, daß für unendlich große Platten ε_m einen Wert annimmt, der noch etwas höher liegt als die Kurve für 25 cm Plattendurchmesser.

Für die späteren Betrachtungen ist es erforderlich, anzunehmen, daß der Plattendurchmesser unendlich groß ist. Da sich ε_m für unendlich große Platten aus den gefundenen Daten nicht berechnen läßt, soll hierfür ein Wert angenommen werden, der durch graphische Extrapolation als Grenzwert gefunden wurde.

Für Gitter 12 mm und $\varepsilon_2 = 7{,}50$ ergaben sich für die drei benutzten Plattengrößen die Werte $\varepsilon_m = 9{,}460$, 9,495

und 9,525. Für unendlich große Platten würde man für dieses Gitter und für $\varepsilon_2 = 7{,}50$ den Wert $\varepsilon_\infty = 9{,}54$ annehmen.

Bei Gitter 10 mm fallen die Kurven von 20 und 25 cm Plattendurchmesser fast zusammen. Für unendlich große Platten würde entsprechend hier $\varepsilon_\infty = 10{,}51$ werden.

Für Gitter 8 mm erhält man ebenso $\varepsilon_\infty = 13{,}85$.

Diese Werte von ε_∞ für unendlich große Platten werden in Kapitel XIV für die Berechnung des Formkoeffizienten u benutzt werden.

Für $\varepsilon_\infty/\varepsilon_2$ ist nach Tab. VI der Fehler 0,005 bis 0,002 je nach Größe der Kondensatorplatten. Für ε_∞ bleibt der Fehler der gleiche, wenn ε_∞ für einen bestimmten Wert von ε_2 betrachtet wird, d. h. für $\varepsilon_2 = 7{,}50$ ergeben sich die Werte von ε_∞ nach Fig. 12 mit einem Fehler von 0,005 bis 0,002, je nach Plattengröße. Für unendlich große Platten ist somit der Fehler $\pm 0{,}002$.

XII. Fehlerrechnung.

Die im vorhergehenden Kapitel angegebenen größten Fehler wurden nach folgenden Gesichtspunkten berechnet:

Beobachtet wurden bei den Messungen der Tab. VI die Einstellungen des Meßkondensators C_M auf Resonanz. Die Werte für die Resonanzlagen R_0, R_L, R_F und R_G wurden, wie in Kapitel VI beschrieben, gefunden. Die Ablesungen auf der Skala von C_M geschahen auf $^1/_{30}{}^0$ genau und die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen vom Mittelwert betrugen im allgemeinen nicht über $^1/_{15}{}^0$. Der hierbei mögliche Fehler beträgt also:

$$\Delta R = {}^1/_{15}{}^0.$$

Die ermittelten Dielektrizitätskonstanten ε_2 und ε_∞ sind nach Kapitel VII und XI durch folgende Beziehungen mit den Größen R verknüpft:

$$(18) \qquad \varepsilon_2 = \frac{(R_0 - R_F)A - c_{ss'}}{(R_0 - R_L)A' - c_{ss'}}; \quad \varepsilon_\infty = \frac{(R_0 - R_G)A''' - c_{ss'}}{(R_0 - R_L)A'' - c_{ss'}}.$$

Die Korrektionsglieder $c_{ss'}$ und ebenso der Eichfaktor A können bei der Fehlerrechnung vernachlässigt werden, so daß die vereinfachte Beziehung zu setzen ist:

$$(19) \qquad \varepsilon_2 = \frac{(R_0 - R_F)}{(R_0 - R_L)}; \quad \varepsilon_\infty = \frac{(R_0 - R_G)}{(R_0 - R_L)}.$$

Die maximalen Fehler $\Delta \varepsilon_2$ für ε_2 und $\Delta \varepsilon_m$ für ε_m ergeben sich durch

$$\Delta \varepsilon_2 = \Delta R \left[\frac{\partial (\varepsilon_2)}{\partial R_0} + \frac{\partial (\varepsilon_2)}{\partial R_F} + \frac{\partial (\varepsilon_2)}{\partial R_L} \right], \tag{20}$$

$$\Delta \varepsilon_m = \Delta R \left[\frac{\partial (\varepsilon_m)}{\partial R_0} + \frac{\partial (\varepsilon_m)}{\partial R_G} + \frac{\partial (\varepsilon_m)}{\partial R_L} \right]. \tag{21}$$

Dies ausgewertet führt zu folgenden Beziehungen, wenn man beachtet, daß die absoluten Fehler addiert werden müssen.

$$\Delta \varepsilon_2 = \Delta R \left[\frac{(R_0 - R_L) - (R_0 - R_F)}{(R_0 - R_L)^2} + \frac{1}{R_0 - R_L} + \frac{R_0 - R_F}{(R_0 - R_L)^2} \right] \tag{22}$$

oder

$$\Delta \varepsilon_2 = \Delta R \left[\frac{\alpha_F - \alpha_L}{\alpha_L^2} + \frac{1}{\alpha_L} + \frac{\alpha_F}{\alpha_L^2} \right] = \Delta R \left[\frac{2\alpha_F}{\alpha_L^2} \right]. \tag{23}$$

Für $\Delta \varepsilon_m$ ergibt sich eine identische Beziehung:

$$\Delta \varepsilon_m = \Delta R \left[\frac{\alpha_G - \alpha_L}{\alpha_L^2} + \frac{1}{\alpha_L} + \frac{\alpha_G}{\alpha_L^2} \right] = \Delta R \left[\frac{2\alpha_G}{\alpha_L^2} \right]. \tag{24}$$

Dagegen wird für $\Delta \varepsilon_m / \varepsilon_2$ gefunden:

$$\Delta \varepsilon_m / \varepsilon_2 = \Delta R \left[\frac{\alpha_G - \alpha_F}{\alpha_F^2} + \frac{1}{\alpha_F} + \frac{\alpha_G}{\alpha_F^2} \right] = \Delta R \left[\frac{2\alpha_G}{\alpha_F^2} \right]. \tag{25}$$

Abweichend hiervon ist der Fehler für die in Tab. VI mit einem Stern bezeichneten Messungsreihen:

$$\Delta \varepsilon_m^* = \Delta R \left[\frac{2(\alpha_L + \alpha_F + \alpha_G)}{\alpha_L^2} \right], \tag{26}$$

$$\Delta \varepsilon_m / \varepsilon_2^* = \Delta R \left[\frac{2(\alpha_F + \alpha_G)}{\alpha_F^2} \right]. \tag{27}$$

Wird mit q_1 der Mittelwert des Wasserquerschnittes eines Gitters, dessen Röhrenabstand gleich a ist, bezeichnet, so ist (vgl. p. 264)

$$\delta_1 = \frac{q_1}{a^2}. \tag{28}$$

Der mittlere Fehler des Wasserquerschnittes sei Δq_1, dann ist der Fehler von δ_1

$$\Delta \delta_1 = \Delta q_1 \frac{\partial \delta_1}{\partial q_1} = \Delta q_1 \cdot \frac{1}{a^2}. \tag{29}$$

Δq_1 ist für die einzelnen Gitter aus der Summe der Fehler-

quadrate berechnet und in Tabelle V angegeben. Danach wird für

$$(30)\quad \begin{cases} \text{Gitter 12 mm:}\ \Delta\delta_1 = \frac{0{,}0016}{1{,}2^2} = 0{,}0011 \\ \text{Gitter 10 mm:}\ \Delta\delta_1 = \frac{0{,}0006}{1{,}0^2} = 0{,}0006\ . \\ \text{Gitter 8 mm:}\ \Delta\delta_1 = \frac{0{,}0009}{0{,}8^2} = 0{,}0014 \end{cases}$$

Der Einfluß eines Fehlers des Röhrenabstandes auf das Mischungsverhältnis kann vernachlässigt werden, besonders, da eine Lageänderung des Gitters zwischen den Kondensatorplatten keinen beachtenswerten Einfluß auf die Kapazität des Mischkörpers ausübte.

Für den Formkoeffizienten u wird der Fehler:

$$(31)\quad \Delta u = \Delta\varepsilon_2\left[\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_2}\right] + \Delta\varepsilon_m\left[\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_m}\right] + \Delta\delta_1\left[\frac{\partial u}{\partial \delta_1}\right].$$

Die partiellen Differentiale dieses Ausdrucks unter Benutzung von Formel (6) ergeben:

$$(32)\quad \frac{\partial u}{\partial \varepsilon_2} = -\frac{\delta_1(\varepsilon_1-\varepsilon_m)^2}{[\delta_1(\varepsilon_1-\varepsilon_2)-(\varepsilon_m-\varepsilon_2)]^2}.$$

$$(33)\quad \frac{\partial u}{\partial \varepsilon_m} = \frac{\delta_1(1-\delta_1)(\varepsilon_1-\varepsilon_2)^2}{[\delta_1(\varepsilon_1-\varepsilon_2)-(\varepsilon_m-\varepsilon_2)]^2}.$$

$$(34)\quad \frac{\partial u}{\partial \delta_1} = \frac{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)(\varepsilon_m-\varepsilon_1)(\varepsilon_m-\varepsilon_2)}{[\delta_1(\varepsilon_1-\varepsilon_2)-(\varepsilon_m-\varepsilon_2)]^2}.$$

Die nach diesen Formeln berechneten Werte von Δu sind in Tabelle VII angegeben. Da dort ε_m für den bestimmten Wert $\varepsilon_2 = 7{,}50$ angegeben ist, fällt das Glied $\Delta\varepsilon_2\left[\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_2}\right]$ fort.

XIII. Einfluß der Leitfähigkeit des Dielektrikums.

Es soll noch festgestellt werden, ob die Dämpfung, die durch die Leitfähigkeit des Dielektrikums hervorgerufen wird, die ausgeführten Messungen beeinflussen kann. Mit C_0 sei die wirkliche Kapazität, mit C die scheinbare Kapazität eines Schwingungskreises mit dem logarithmischen Dekrement b bezeichnet. Es gelten dann die bekannten Gleichungen.[1])

$$(35)\quad \lambda = c \cdot 2\pi\sqrt{C \cdot L}$$

$$(36)\quad \lambda = c \cdot 2\pi\sqrt{C_0 \cdot L}\sqrt{1+\left(\frac{b}{2\pi}\right)^2}.$$

1) J. Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen. 1905.

Diese beiden Gleichungen für ein und denselben Schwingungskreis bei gleichen Wellenlängen und gleichen Selbstinduktionen angewendet ergibt:

$$C = C_0 \left[1 + \left(\frac{b}{2\pi}\right)^2\right] \tag{37}$$

$$C_0 = C \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{b}{2\pi}\right)^2}\right] = C(1 - \Delta) \tag{38}$$

Δ ist Funktion von b. In Fig. 18 ist als Abzisse b und als Ordinate die dazu gehörenden Δ aufgetragen.

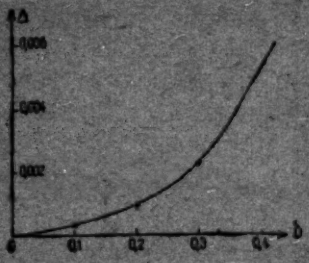


Fig. 18.

Die als umgebendes Medium der Gitter benutzte Flüssigkeit, die aus Anilin mit geringen Zusätzen von Alkohol und Benzol bestand, hatte auch für die Schwingungen von 158 m Wellenlänge eine gewisse Leitfähigkeit. Die hierdurch hervorgerufene Dämpfung im Kreis III stieg naturgemäß mit Plattengröße und Verringerung des Plattenabstandes.

Die größte Dämpfung trat bei Plattenabstand 8 mm und Plattendurchmesser 25 cm auf, und das logarithmische Dekrement erreichte hierbei einen Wert 0,23.

Aus Kurve Fig. 18 erhält man hierfür $\Delta = 0{,}0018$, d. h. die Kapazität wäre im ungünstigsten Fall infolge der Leitfähigkeit des Dielektrikums um 1,8 pro Mille zu groß gemessen worden, d. h. die Dämpfung spielt hier keine beachtenswerte Rolle.

XIV. Berechnung des Formkoeffizienten u und Diskussion der Meßresultate.

Der Formkoeffizient u ergibt sich aus der Formel (7)

$$u = \frac{\varepsilon_1(\varepsilon_\infty - \varepsilon_2) - \delta_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\varepsilon_\infty}{\delta_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - (\varepsilon_\infty - \varepsilon_2)}. \tag{7}$$

Es soll nach derselben u für die benutzten Gitter berechnet werden. Nimmt man hierbei für alle Gitter gleichmäßig $\varepsilon_1 = 81{,}0$ und $\varepsilon_2 = 7{,}50$ an, so ist ε_∞ für unendlich große Platten gleich den Werten, wie sie in Kapitel XI ermittelt wurden. Diese Daten sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

Gitter mm	δ_1	$\Delta\delta_1$	ε_1	ε_2	gemessen ε_m	$\Delta\varepsilon_m$	u	Δu	f	Δf	berechnet nach Rayleigh ε_m	u	f
12	0,1446	0,0011	81,0	7,50	9,54	0,002	7,43	0,18	0,99	0,02	9,55	7,50	1,00
10	0,2029	0,0006	81,0	7,50	10,51	0,002	7,82	0,08	0,98	0,01	10,55	7,50	1,00
8	0,3272	0,0014	81,0	7,50	13,35	0,002	8,40	0,18	1,12	0,02	13,11	7,56	1,01
	0,4000		81,0	7,50							15,02	7,67	1,02
	0,5000		81,0	7,50							18,40	7,99	1,07

f ist die Formzahl, die sich aus u nach Formel (3) ergibt. Bei den Gittern 10 und 12 mm bleibt der für u gefundene Wert kleiner als ε_2. Nach der Theorie müßte u stets gleich oder größer als ε_2 sein. Es muß daher angenommen werden, daß die hierbei gemessenen Unterschiede auf Meßfehler zurückzuführen sind. Es sei hier bemerkt, daß auch Ficker[1]) und John[2]) für eingebettete Kugeln Werte für u erhalten haben, die kleiner als $2\,\varepsilon_2$ sind.

Ferner sind in der Tabelle für die Werte δ_1, ε_m, f und u die Fehler berechnet und in den Rubriken $\Delta\delta_1$, $\Delta\varepsilon_m$, Δf und Δu aufgeführt. Da hier u für den konstanten Wert $\varepsilon_2 = 7{,}50$ berechnet worden ist, ist auch für

$$\Delta u = \Delta\varepsilon_m \left[\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_m}\right] + \Delta\delta_1 \left[\frac{\partial u}{\partial \delta_1}\right] \tag{39}$$

gesetzt worden (vgl. Kap. XII).

In der drittletzten Rubrik ist zum Vergleich ε_m nach der Rayleighschen Formel (8), den Versuchsbedingungen entsprechend, berechnet worden. Um noch den weiteren Verlauf von ε_m übersehen zu können, ist diese Berechnung auch noch für $\delta_1 = 0{,}40$ und 0,50 ausgeführt worden. Aus diesem nach Rayleigh berechneten ε_m ergeben sich die u- und f-Werte der beiden letzten Rubriken.

Zur besseren Übersicht über diese Zahlenwerte ist u bzw. f in Fig. 14 als Kurve in Abhängigkeit von δ_1 aufgetragen. Die ausgezogene Kurve stellt die gefundenen Werte von u dar, und durch die beiden gestrichelten Kurven werden die Fehlergrenzen hierzu angegeben. Die punktierte Kurve dagegen

1) E. Ficker, Diss. Leipzig. 1909.
2) W. John, l. c.

gibt den Verlauf der nach Rayleigh berechneten u-Werte für die gleichen Bedingungen wieder. Es ist deutlich zu ersehen, daß die Kurve der gemessenen u-Werte bedeutend steiler verläuft, als die der nach Rayleigh berechneten. Man kann hieraus schließen, daß die gegenseitige Beeinflussung der Gitterelemente größer ist, als es die Rayleighsche Theorie berücksichtigt.

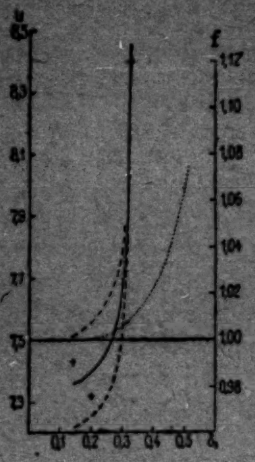


Fig. 14.

John hat bei seinen Messungen mit Kugeln ähnliche Unterschiede zwischen den gemessenen und den nach Rayleigh berechneten Werten festgestellt.

Die Abweichungen der gemessenen f-Werte von 1 liegen für kleine δ_1 innerhalb der Fehlergrenzen; dagegen wird für große δ_1 dieselbe durch den Unterschied zwischen den gemessenen f-Werten und den nach Rayleigh berechneten erheblich überschritten.

XV. Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode zur Messung von Kapazitäten ausgearbeitet und erprobt. Mit derselben konnten Kapazitäten auf 0,2 cm genau bei einem Meßbereich von 0 bis 800 cm gemessen werden.

2. Für den Dreiplattenkondensator wurde eine brauchbare Ausführungsform angegeben, und die von Grüneisen und Giebe aufgestellte Formel zur Berechnung der Kapazität desselben geprüft.

3. Die Dielektrizitätskonstante von Petroleum wurde mit einer Genauigkeit von 0,04 % bestimmt.

4. Die Dielektrizitätskonstante eines Mischkörpers, bestehend aus senkrecht zu den Kraftlinien eingebetteten Zylindern, wurde für verschiedene Mischungsverhältnisse ermittelt und hierfür die Wienersche Formzahl f berechnet. Die gefundenen Werte stimmen für große Abstände der Zylinder voneinander innerhalb der Fehlergrenzen mit der Theorie

überein. Für dichtere Anordnungen ist die Abweichung der Formzahl f von 1 in einer die Meßgenauigkeit übersteigenden Weise größer, als es nach den Rayleighschen Rechnungen sein dürfte. Für solche dichte Anordnungen müssen also die Rechnungen noch genauer durchgeführt werden, als es bisher geschehen ist.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht auch an dieser Stelle dem Direktor des Leipziger Physikalischen Instituts Herrn Geheimen Hofrat, Professor Dr. Wiener für die Anregung und fortwährende Unterstützung dieser Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Auch bin ich den Herren Professor Dr. Scholl und Dr. Möbius, die mich mit wertvollen Ratschlägen unterstützten, zu Dank verpflichtet.

(Eingegangen 19. Februar 1919.)

4. Elektrizitätserregung beim Zerspritzen von Flüssigkeiten (Balloelektrizität); von C. Christiansen.

Fünfter Teil.

(Nach dem nachgelassenen Manuskript des Verfassers von Johanne Christiansen fertig redigiert und übersetzt.)

§ 1. Einleitung.

Wenn man zwei Körper gegeneinander reibt und sie wieder trennt, wird man gewiß immer finden, daß sie entgegengesetzte elektrische Ladungen haben. Gewöhnlich sitzen diese Ladungen fest, aber es ist doch auch möglich, daß etwas von der bei der Reibung entstandenen Elektrizität in die Luft entweichen kann; in diesem Falle ist es nicht nötig, daß die entgegengesetzten Elektrizitäten der beiden Körper dieselbe Größe haben. Unter gewöhnlichen Verhältnissen wird es schwierig sein, die in die Luft weggegangene Elektrizität aufzusammeln und zu messen; es ist dagegen mittels des von mir früher beschriebenen Ballometers sehr leicht auszuführen.

Bevor ich meine eigenen balloelektrischen Versuche beschreibe, werde ich kurz die bedeutendsten Arbeiten derselben Art erwähnen. J. J. Thomson[1]) hat einen Luftstrom durch Wasser geleitet; daß die Luft dabei ionisiert wurde, hat sich dadurch gezeigt, daß ein geladenes Elektroskop schneller als durch gewöhnliche Luft entladet wurde. Die Wirkung war bei positiver und negativer Ladung des Elektroskops dieselbe. Wäßrige Lösungen zeigten ähnliche Wirkungen. Dagegen waren Äther, Alkohol und Terpentin unwirksam.

K. Kähler[2]) untersuchte die Elektrizitätsträger, die fallende Wassertropfen in der Luft erzeugen. Sie waren alle

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. (4) 6. p. 352. 1902.
2) Ann. d. Phys. 12. p. 1119. 1903.

negativ geladen und hatten eine Wanderungsgeschwindigkeit von 4,17 cm in der Sekunde, wenn die elektrische Kraft 1 Volt/cm war. Versuche mit einer Kochsalzlösung, die selbst negativ wurde, führten dagegen zu dem Resultat, daß sich in der Luft beiderlei Elektrizitätsträger finden; die positiven hatten eine sehr kleine Wanderungsgeschwindigkeit, die negativen verhielten sich ungefähr wie die Träger des Wassers.

E. Aselmann[1]) hat später dieselbe Aufgabe behandelt. Er hat im allgemeinen dieselben Resultate wie Kähler bekommen, ist aber tiefer in die Sache eingedrungen. Er findet auch, daß destilliertes Wasser nur negative Träger an die Luft abgibt; bei den meisten liegt die Wanderungsgeschwindigkeit zwischen $V = 4{,}0$ und $V = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$, aber es findet sich auch solche mit Wanderungsgeschwindigkeiten zwischen $V = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ und $2{,}7 \cdot 10^{-4}$.

Eine 0,2 proz. Natriumchloridlösung enthält beide Arten von Träger. Von den positiven haben die meisten eine Wanderungsgeschwindigkeit zwischen $u = 8{,}8 \cdot 10^{-3}$ und $u = 6{,}06 \cdot 10^{-4}$. Die übrigen haben Geschwindigkeiten zwischen $u = 6{,}06 \cdot 10^{-4}$ und $u = 8{,}4 \cdot 10^{-4}$.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Ionen liegt zwischen $v = 4{,}0$ und $v = 1{,}94 \cdot 10^{-3}$.

Man könnte sich denken, daß die langsamen und daher schweren Träger bei Verdichtung von Wasserdampf entstanden wären; das ist aber nach Aselmann nicht der Fall; auch bestehen sie nicht von Tröpfchen der Lösung; Aselmann nimmt vielmehr an, daß sie aus Komplexen von Luftmolekülen bestehen, und daß der Durchmesser aller Gasträger vom einfachen bis zum 200fachen Molekulardurchmesser geht.

Auf sehr schlagende Weise hat A. S. Eve[2]) gezeigt, daß beide Arten von Trägern in großer Menge entstehen, wenn die Lösung sehr kleine Tropfen bildet. Er blies einen starken Luftstrom über die Mündung eines engen Rohres, das in die zu untersuchende Lösung eingetaucht war. In der hierdurch entstandenen Mischung von Luft und Lösungsstaub fand er beide Arten von Elektrizität in großer Menge vor. Ich führe hier einen großen Teil seiner Resultate an.

---

1) Ann. d. Phys. 19. p. 960. 1906.
2) A. S. Eve, Phil. Mag. 14. p. 383. 1907.

	K	A	B
Quecksilber	0	0	0
Toluen	0,02	0,02	0
Rhigolin	0,03	0,07	+ 0,04
Benzin	0,08	0,11	+ 0,03
Phenetol	0,13	0,13	0
Terpentin	0,11	0,04	÷ 0,07
Schwefelkohlenstoff	0,07	0,07	0
Salzwasser	0,015	0,01	÷ 0,005
Natriumcarbonatlösung		0,07	
Salzsäure	0,04	0,04	0
Ammoniakwasser	0,45	0,67	+ 0,22
Gewöhnliches Wasser	0,5	0,62	+ 0,12
Destilliertes Wasser	1,0	1,6	+ 0,6
Amylacetat	1,9	1,9	0
Acetone	2,4	2,4	0
Aldehyd	2,5	2,5	0
Chloroform	2,7	2,7	0
Essigsäure	3,7	3,7	0
Methyljodid	3,7	3,7	0
Methylalkohol	4,0	4,0	0
Amylalkohol	4,5	4,5	0
Äthylalkohol	4,6	4,6	0
Äther	3,7	5,0	+ 1,3

K bedeutet die positive, *A* die negative und *B* die in der Lösung zurückgebliebene Elektrizitätsmenge. *B* ist somit die Balloelektrizität. Hieraus geht das wichtige Resultat hervor, daß die allermeisten reinen, wasserfreien Flüssigkeiten gleichviel negative und positive Elektrizität erzeugen; die einzige Ausnahme von dieser Regel ist Äther. Wasser und wäßrige Lösungen werden in der Regel positiv elektrisch, welches auch mit Lenards Resultaten übereinstimmt.

Die so gebildeten Träger verbinden sich nach und nach miteinander. Am schnellsten geschieht dies bei den Trägern des Wassers. Die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung nimmt in der folgenden Reihe ab:

Wasser,
Amylalkohol,
Äthylalkohol,
Essigsäure,
Äther,
Benzylalkohol.

Die Elektrizitätsentwicklung des Wassers ändert sich kaum merkbar bei Erwärmung bis zu 100° C.

§ 2. Der Kondensatorballometer.

Wenn die Tropfen im Ballometer gegen die nasse Platinplatte stoßen, wird eine gewisse Menge Elektrizität, B, im Ballometer bleiben. Jene Elektrizitätsmenge ist es, die mittels des mit dem Ballometer verbundenen Elektrometers gemessen wird. B ist also, was ich die Balloelektrizität oder kürzer: die Ballität, genannt habe. Die entsprechende Elektrizitätsmenge $\div B$ wird mit dem das Ballometer verlassenden Luftstrom weggeführt. Es ist schwierig zu wissen, in welcher Form $\div B$ vorhanden ist; vielleicht besteht sie aus freien Ionen, vielleicht handelt es sich um geladene Molekülen oder Tropfen. Die positiven Ladungen nenne ich die Kationität, die negativen die Anionität und bezeichne sie beziehungsweise mit $+K$ und $\div A$. Man muß dann haben:

$$\div B + K \div A = 0.$$

Der Zweck des im folgenden beschriebenen *Kondensatorballometers* besteht darin, K und A zu messen. Dies wird dadurch erreicht, daß der Luftstrom zwischen die Platten eines großen Luftkondensators eingeleitet wird. Gibt man der einen der Platten C_1 eine genügend hohe positive elektrische Ladung, wird die ganze Anionität, A, zu dieser hingezogen, während die Kationität, K, nach der anderen mit dem Elektrometer verbundenen Kondensatorplatte C_2 abgestoßen und in gewöhnlicher Weise gemessen wird. Ladet man dagegen C_1 mit negativer Elektrizität, kann man die Anionität A messen.

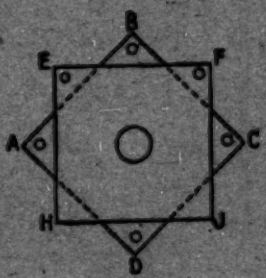


Fig. 1.

Der Kondensator wurde in der folgenden Weise konstruiert: Er bestand aus 19 viereckigen Zinkplatten, eine jede 16×16 qcm und mit einem runden 2 qcm großen Loch in der Mitte. In den Ecken der oberen Fläche der untersten Platte $ABCD$ (Fig. 1) wurden 4 ca. 20 cm lange Messungsröhren festgemacht. Die folgende Platte $EFGH$ wurde in der in der Figur gezeigten Stellung von der untersten Platte isoliert angebracht; sie war wie die erste Platte mit vier vertikal an den Ecken festgelöteten Messingröhren verbunden. Man läßt nun über jedes der langen Rohre ein Messingrohr von 2 cm Länge und

passendem Durchmesser herabgleiten. Die 3. Zinkplatte, die in den Ecken vier Löcher hat, wird an den langen Röhren $ABCD$ herabgelassen und ruht dann auf 4 der oben erwähnten kurzen Röhren. In gleicher Weise wird die 4. Platte an den Röhren $EFGH$ herabgleiten. Jetzt werden weitere 8 kurze Rohre wie vorher angebracht, auf die dann die 5. und 6. Platte ruhen usf. Die unterste Platte $ABCD$ wird auf isolierender Unterlage angebracht, die nächste Platte $EFGH$ auf 4 Bernsteinplatten in einem Abstande von 1 cm von der ersten Platte.

Das ganze Kondensatorballometer ist in Fig. 2 im Schnitt schematisch dargestellt. AA ist ein Kapillaraspirator, durch welchen ein Luftstrom geblasen wird. Die zu untersuchende Lösung wird dadurch von der Schale T, die auf isolierender Unterlage steht, aufgesaugt und gegen eine Platinplatte g gespritzt. AA wird von einem Glasbehälter HH getragen. Die von der Platinplatte g fallenden Tropfen strömen durch das enge Rohr h_1 in eine Schale K_1. Der Kapillaraspirator wirkt jedoch leider nicht immer nach Wunsch. Nicht selten sieht man, daß etwas von der Lösung nicht spritzt, sondern rückwärts strömt auf der Unterseite des Kapillaraspirators und durch das enge Rohr h_2 in die Schale K_2 tropft. Dieses „Geifern" führt den Übelstand mit sich, daß man nicht zwei Versuche miteinander vergleichen kann, wenn man nicht die Gewißheit hat, daß die zu Tropfen verwandelte Lösungsmenge in beiden Fällen dieselbe ist. Ich meine doch durch die folgende Berechnung diesem Übelstand

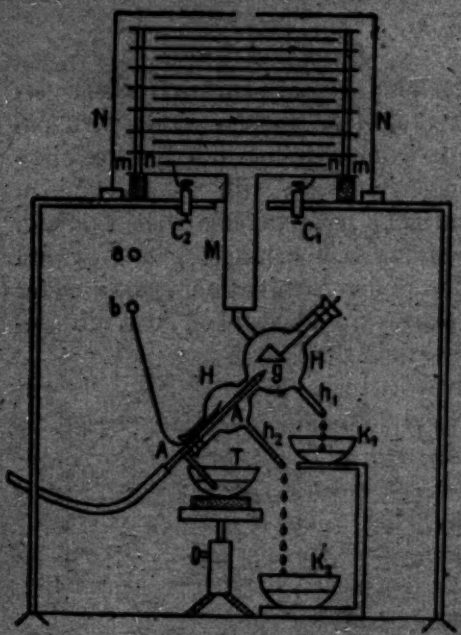


Fig. 2.

abhelfen zu können: Das Verhältnis $B_0 = B/V$ nenne ich die *reduzierte Ballität*. B ist der Ausschlag des Elektrometers, V ist das Volumen der in einer Minute in der Schale K_1 aufgefangenen Lösung.

Die bei dem Stoße ionisierte Mischung von Luft- und Lösungstropfen geht durch das an die unterste Kondensatorplatte gelötete Messingrohr M und breitet sich über den ganzen Kondensator aus. Von der Platte $m\,m$ selbst führt eine isolierte Leitung nach C_1, einer Klemmschraube, die je nach den Umständen mit dem einen oder dem anderen Pol einer Akkumulatorbatterie verbunden wird.

Der Ballometer selbst steht in einem aus perforierten Zinkplatten gebauten Kasten, der mit einer Schiebetüre vom selben Material versehen ist. Auf diesem Kasten ruht eine Holzplatte, die den Kondensator trägt. Dieser ist durch einen Zinkzylinder $N\,N$ gegen äußere elektrische Kräfte und gegen Luftströmungen geschützt. $N\,N$ ist in leitender Verbindung mit der Platte $m\,m$ und dadurch mit der Akkumulatorenbatterie.

Was den Gebrauch des Ballometers anbelangt, muß folgendes bemerkt werden:

1. Messung der Ballität (B und B_0):

Der eine mit dem Ballometer verbundene Pol E des Elektrometers ist durch einen Shunt mit sehr großem Widerstand mit der Erde verbunden. Dieser Shunt wird von einem oder zwei mit Nitrobenzol gefüllten U-förmigen Kapillarröhren gebildet. Der andere Pol ist mit der Erde verbunden. Die Nadel ist mit 220 Volt geladen. Die Leitung von E bis zum Ballometer endet bei a. Ein Kupferdraht führt vom Innern des Ballometers nach b. Verbindet man jetzt a und b miteinander, so zeigt das Elektrometer einen Ausschlag, der, wenn die Ausschläge des Elektrometers mit der Potentialdifferenz seiner Pole proportional sind, ein Maß für die Balloelektrizität gibt. Wünscht man die reduzierte Ballität B_0 zu kennen, mißt man die Menge der Lösung, die in einem bestimmten Zeitraum in die Schale K_1 tröpft.

2. Messung der Ionitäten, K und A, K_1 und A_1. Die Kationität K nenne ich die Menge positive Elektrizität, die der Luftstrom mit sich führt, wenn er das Ballometer verläßt. Sie wird dadurch gemessen, daß man C_1 und damit alle Kondensatorplatten ungleichen Grades mit dem positiven Pol der

Akkumulatorenbatterie verbindet, während C_2 und damit n_2 und alle Kondensatorplatten gleichen Grades mit dem Elektrometer verbunden werden. Gleichzeitig wird das Ballometer durch eine Leitung von b mit der Erde verbunden. In ähnlicher Weise findet man A_1. Die reduzierten Ionitäten K_0 und A_0 entsprechen der reduzierten Ballität B_0.

§ 3. Beispiele zur Verwendung des Kondensatorballometers.

Wir müssen erst sehen, wie die früher erwähnte *Kontrollmischung*, die aus gleichen Volumina 2 mol. Äthylalkohol und n/10-NaCl besteht, sich im Ballometer bei verschiedenem Druck der durchströmenden Luft verhält.

Tabelle 1. 20 Akkumulatoren.

Ballolyt	Druck	C	B	K	A	S
Kontrollösung	6,0 cm Hg	÷ 2,5	12,5	14	÷ 24	2,5
„	7,4	÷ 5	25	22	÷ 48	÷ 1
„	9,2	÷ 10	50	44	÷ 94	0

Hier ist B die Ballität selbst, d. h. der Ausschlag, der bei direkter Verbindung des Ballometers mit dem Elektrometer entsteht. K und A sind die Ausschläge, wenn die eine Hälfte des Kondensators mit dem positiven oder negativen Pol der Akkumulatorenbatterie, die andere Hälfte dagegen mit dem Elektrometer verbunden ist; K ist demnach, was ich früher die Kationität genannt habe, und A die Anionität. S ist die Summe von B, K und A. Wenn der Apparat vollkommen wäre, müßte S gleich Null sein. Verschiedene Ursachen können jedoch bewirken, daß S nicht Null wird. Erstens ist es durchaus notwendig, daß die Elektrizität, die in den Kondensator hineinströmt, auch von diesem vollständig aufgenommen wird. Ob dies geschieht, hängt teils von der Spannung der Akkumulatorbatterie, teils von der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ab. C ist der Ausschlag, der entsteht, wenn die eine Hälfte des Kondensators mit der Erde, die andere mit dem Elektrometer verbunden wird. C ist, wie zu erwarten war, mit B proportional.

Aus der Tabelle im ganzen genommen geht das wichtige Resultat hervor, daß das Verhältnis zwischen Ballität und Ionität vom Druck ziemlich unabhängig ist.

Als Beispiele davon, wie Akkumulatorspannung und Druck die Resultate beeinflussen, mögen die folgenden Versuche dienen:

Tabelle 2.

Ballolyt	Druck	Akk.	B	K	A	S
Kontrollösung	7,5 cm Hg	1	25	3,7	÷ 17,7	11,0
„	—	2	25	7,2	÷ 26,5	5,7
„	—	3	25	9	÷ 32,3	1,7
„	—	6	25	9	÷ 33,3	0,7
„	9,5 cm Hg	6	48	15	÷ 60	3

In allen diesen Versuchen war die Akkumulatorspannung offenbar zu klein; um die wirklichen Werte von K und A, die wir K_1 und A_1 nennen, zu finden, könnte man setzen:

$$K_1 + A_1 + B = 0,$$
$$K_1 = 9\,(1 + x),\ A_1 = \div 33{,}3\,(1 + x),$$

woraus

$$K_1 = 9{,}3,\ A_1 = \div 34{,}3.$$

Nach dieser Berechnung sind folgende Elektrizitätsmengen verloren gegangen:

	$K_0 + K$	$A_1 + A$
1 Akk.	5,6	+ 16,6
2 „	2,1	+ 7,8

Daß der Elektrizitätsverlust in dem Versuche mit größerem Druck (9,5 cm) und damit größerer Geschwindigkeit des Luftstromes am größten ist, ist leicht zu verstehen.

Tabelle 3.

Ballolyt	Druck	Temp.	B	C	K	A	S
Leitungswasser	9,2	15—16°	÷ 1	÷ 0,5	23	÷ 23	÷ 1
Destilliertes Wasser	9,2	15—16°	8,5	÷ 1	21,5	÷ 29	+ 1
Leitfähigkeitswasser	9,2	15—16°	9	÷ 1	22,5	÷ 31	+ 1,5

Daß Leitungswasser durch Stoß gegen sich selbst negativ wird, ist leicht zu verstehen, weil es wesentlich als eine Salzlösung zu betrachten ist, und solche werden, wie früher gezeigt, immer negativ elektrisch.

Auf Grund dieser Resultate habe ich die folgende Betrachtung angestellt: Wenn man Glas mit einem Leinentuch

reibt, wird es in der Regel positiv elektrisch; es geschieht aber zuweilen auch, daß es negativ elektrisch wird. Es fiel mir jetzt ein, daß dies davon abhängen könnte, ob das Glas mit Leitungswasser oder mit destilliertem Wasser gereinigt war. Ich habe solche Versuche mit Jenaglasröhren gemacht und habe gefunden, daß es sich wirklich so verhält.

Ich werde schließlich mittels der folgenden kleinen Tabelle zeigen, wie es P. Lenard schon vorher gefunden hat, daß Alkohol verschiedenen Ursprungs eine sehr verschiedene ballo-elektrische Wirksamkeit entfaltet.

Tabelle 4.

Ballolyt	Druck	Temp.	B	C	K	A	S
Alkohol I	6 cm Hg	15°	0	$\div 1$	25	$\div 27$	$\div 2$
Alkohol II	6	—	$\div 1$	—	50	$\div 52$	$\div 3$

Alkohol I war gewöhnlicher „absoluter Alkohol", Alkohol II war speziell gereinigter absoluter Alkohol von Petri.

An Hand des Kondensatorballometers ersehen wir demnach, daß bei Stoß einer Lösung gegen sich selbst sowohl positive wie auch negative Elektrizität freigemacht wird. Ist die Menge der beiden Elektrizitätsarten gleichgroß, wie bei Alkohol z. B., könnte man bei alleiniger Betrachtung der Ballität geneigt sein anzunehmen, daß gar keine Elektrizitätsentwicklung stattfindet, und doch ist das Verhältnis ein ganz anderes. Selbst in den Fällen, wo eine starke Elektrizitätsentwicklung im gewöhnlichen Ballometer stattfindet, wie bei Mischungen von Salzwasser mit Alkohol, ist die von der Luft fortgerissene Elektrizitätsmenge viel größer als die im Ballometer zurückgebliebene. Dieses Verhalten bestätigt die Resultate, die Eve früher gefunden hat.

§ 4. Messung von Wanderungsgeschwindigkeiten.

Bei den Wanderungsgeschwindigkeiten u und v versteht man die Geschwindigkeit des positiven bzw. negativen Elektrizitätsträgers unter Einfluß einer Einheit elektrischer Kraft, d. h. Volt pro cm. Um diese Wanderungsgeschwindigkeiten zu messen, bedient man sich am besten der Methode Rutherfords.[1])

1) Phil. Mag. 47. p. 146. 1899.

Man verwendet dazu zwei konaxiale Zylinder; der äußere hat einen Radius a und ist von unbegrenzter Länge; der innere hat die Länge l und den Radius b. Die Potentiale können bzw. V und Null sein. Die elektrische Kraft im Raume zwischen den Zylindern ist bestimmt durch:

$$x = \div \frac{V}{x \cdot \ln \frac{a}{b}},$$

wobei x den Abstand von der gemeinsamen Achse der beiden Zylinder darstellt. Nennt man die Geschwindigkeit eines positiven Ions U, hat man:

$$U = \div \frac{Vu}{x \cdot \ln \frac{a}{b}}.$$

Zur Bestimmung der Bahn hat man nun:

$$dx = \div \frac{Vu}{x \ln \frac{a}{b}} dt, \quad dy = c\,dt,$$

wenn C die Geschwindigkeit des Luftstromes ist. War der Abstand des Ions von der Achse anfänglich r, ergibt sich aus dem obigen:

$$r^2 \div x^2 = \frac{2Vul}{\ln \frac{a}{b}}, \quad y = ct.$$

Die Dichte der positiven Elektrizität des Luftstromes sei ϱ, dann ist die Menge positiver Elektrizität E, die den inneren Zylinder in der Zeiteinheit trifft:

$$E = \pi (r^2 \div x^2) \varrho c = \frac{2\pi V \varrho u l}{\ln \frac{a}{b}}.$$

Ferner ist die ganze Menge positiver Elektrizität, die in der Zeiteinheit durch das Rohr strömt, gleich

$$K = G \cdot \varrho.$$

Somit ist

$$\frac{E}{Vk} = \frac{2\pi u l}{G \ln \frac{a}{b}}$$

oder

$$u = \frac{E}{V \cdot K} \cdot \frac{G \cdot \ln \frac{a}{b}}{2 \pi l},$$

wenn man unter G das Volumen Luft versteht, das der Ballometer in der Zeiteinheit passiert.

Um diese Messungen ausführen zu können, wurde in der Mitte des Rohres M (Länge 18,6 cm, innerer Diameter 19 mm), der mit der geladenen Hälfte des Plattenkondensators verbunden ist (vgl. Fig. 2), ein in beiden Enden geschlossenes Messingrohr angebracht, von 10,8 cm Länge und mit dem auswendigem Diameter 6 mm. Dieses Rohr nenne ich *den Mikrokondensator*. Der Mikrokondensator ist von M in folgender Weise vollständig isoliert: Den untersten Teil von M umschließt ein Ebonitring E (Fig. 3), und diesen umschließt wieder ein Messingring, der auf der einen Seite eine Messingplatte h trägt, auf der anderen Seite eine Polklemme k, durch die der Ring mit der Erde verbunden wird. Durch diese Vorrichtung soll vermieden werden, daß Elektrizität von M auf den Mikrokondensator hinübergeht.

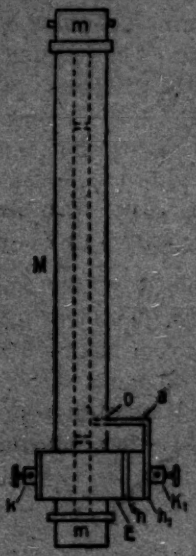


Fig. 3.

Die Platte h ist mittels einer 6 mm dicken isolierenden Schicht von Glas mit Lack bekleidet, von einer anderen Metallplatte h_1 getrennt, die mittels des Stieles a, der durch die Mitte eines Loches o geht, den Mikrokondensator trägt.

h_1 und damit der Mikrokondensator kann durch die Polklemme k_1 mit dem Elektrometer verbunden werden.

An beiden Enden von M ist ein Zwischenstückchen von Messing m angebracht, das in M verschiebbar ist, und welches mittels drei kleiner Speichen eine Messingröhre von demselben Kaliber wie der Mikrokondensator trägt. Diese zwei Röhren enden geschlossen wenige Millimeter bzw. über und unter den Mikrokondensator und dienen dazu, den Luftstrom zu verteilen.

Der oberste Messingring steht durch ein Bajonettschloß mit dem Plattenkondensator in Verbindung. Der unterste

Ring kann mittels eines Stopfens und eines weiten Glashahnes mit dem Ballometer in Verbindung gesetzt werden.

Mit Hilfe dieses Glashahnes kann man das Ballometer vollständig oben abschließen, was zu machen ist, wenn man die das Ballometer passierende Luftmenge zu messen wünscht. (Die Größe G der Berechnung.) In diesem Falle steckt man ein Glasrohr in den die Platinplatte des Ballometers tragenden Stopfen und verbindet ihn durch einen Gummischlauch mit einer Gasuhr.

Wenn alle die hervorgebrachten Elektrizitätsträger von gleichem Vorzeichen dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit hätten, wie es in der untenstehenden Berechnung vorausgesetzt war, wäre jene mit dem beschriebenen Apparat sehr einfach zu bestimmen. Man müßte dann nur teils eine Messung der sämtlichen Mengen, z. B. positiven Ionen, bei verhältnismäßig hoher Spannung, teils eine Messung des Bruchteils der Ladung, der aufgefangen wurde, wenn das Rohr M bis zu einer geringeren Spannung (V) geladen ist, ausführen. Dabei könnte man nämlich die Größen K und E bestimmen und mittels der Gleichung p. 289 unten könnte u bestimmt werden, wenn man die Dimensionen des Mikrokondensators, die Geschwindigkeit des Luftstromes (G) und die Spannung (V) kennt.

Man muß indessen bei den Versuchen darauf vorbereitet sein zu finden, daß nicht alle Träger dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit haben, und um näher zu untersuchen, wie die Träger in Gruppen verschiedener Geschwindigkeit verteilt sind, werden Messungen der im Mikrokondensator aufgefangenen Elektrizitätsmengen bei *verschiedenen* Spannungen nötig sein.

Nachschrift von Johanne Christiansen.

Professor Christiansen wurde durch seinen Tod mitten in der Ausarbeitung dieser Untersuchung abgebrochen. Während es ihm gelungen war, wie es aus dieser Abhandlung hervorgeht (für welche ein Manuskript von der Hand Professor Christiansens sich vorfand), einige Resultate, die absoluten, positiven Ballitäten betreffend, zu bekommen, hatte er mit dem Mikrokondensator jedoch nur ganz vereinzelte, vorläufige Versuche gemacht.

Es ist seine Absicht gewesen, in größeren Versuchsreihen, namentlich über Mischungen von Wasser, Elektrolyte und Alkohole, sowohl die zwei Arten Ballitäten wie auch die Geschwindigkeiten der verschiedenen Elektrizitätsträger zu bestimmen. Es ist sehr zu bedauern, daß dieser Plan, aus welchem er sich viel versprach, und der sicher in seinen Händen schöne Resultate gegeben hätte, nicht zur Ausführung kam. Er hat aber durch seine hier angegebene Methode den Weg gebahnt, so daß vielleicht anderen Forschern die Aufgabe erleichtert wird, die wunderbaren molekularen Verhältnisse in Mischungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten, die ihn während der letzten 10 Jahre seines Lebens so sehr interessierten, und die bei keiner anderen physikalisch-chemischen Methode so stark hervortreten, weiter zu studieren und vielleicht ganz aufzuklären.

Die Arbeit wurde im Institut für allgemeine Pathologie in Kopenhagen ausgeführt, wo Professor Christiansen durch das Wohlwollen Professor Dr. med. C. J. Salomonsens die letzten fünf Jahre seines Lebens ausgezeichnete Arbeitsbedingungen fand.

(Eingegangen 13. März 1919.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 0

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1866.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

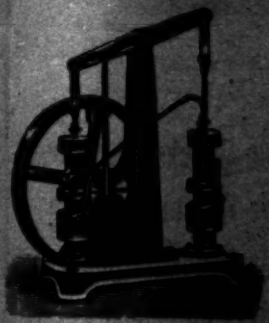
System Pfeiffer, D. R. P. — **System Gaede, D. R. P. angemeldet**

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Konstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D. R. P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen. D. R. P. Rotierende Öl-Luftpumpen. D. R. P.



Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieber-luftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrations-schaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

Seite

1. Franz Tank. Über Serienspektren nach dem Bohrschen Modell 293
2. F. Himstedt. Über die absolute elektrooptische Verzögerung und Beschleunigung bei der elektrischen Doppelbrechung. (Zweite Mitteilung.) 332
3. Reinhold Dieterle. Magnetische Messungen an Eisen-Vanadium-Legierungen mit Hilfe eines hochempfindlichen astatischen Torsionsmagnetometers 343

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichneten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren tunlichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1919. № 12.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 59.

1. *Über Serienspektren nach dem Bohrschen Modell;*

von Franz Tank.

Einleitung.

Es ist kaum zu bezweifeln, daß in den Bohrschen Ansätzen wesentliche Grundlagen der theoretischen Spektroskopie gefunden worden sind. Die glänzenden Erfolge der Untersuchungen von Bohr[1]), Sommerfeld[2]), Debye[3]), Epstein[4]) u. a.[5]), lassen kaum eine andere Auffassung zu. In schroffem Gegensatze stehen ihnen jedoch gegenüber all die Ergebnisse der Wellentheorie des Lichtes, die dem Physiker sozusagen Gewißheit geworden ist. Wie hier die Widersprüche zu lösen sind, und wie die Gegensätze sich ausgleichen lassen, wird eine der vornehmsten Aufgaben der weiteren Forschung sein; ob der gegenwärtige Stand unserer physikalischen Erkenntnisse dazu schon reif ist, läßt sich nicht mit Bestimmtheit bejahen.

Es erscheint aber von grundsätzlicher Wichtigkeit, die Bohrschen Ansätze bis in alle ihre Konsequenzen hinein zu verfolgen. Nur dadurch läßt sich ein Bild von ihrer Leistungsfähigkeit gewinnen, und es ist zu erwarten, daß man auf diesem Wege auch zu den Punkten gelange, wo neue Hypothesen einzusetzen haben. Ein solches Ziel setzt sich die vorliegende Arbeit. Unter vollkommener Beibehaltung der in der Quanten-

1) N. Bohr, Phil. Mag. 26. p. 1, 476, 857. 1913; 27. p. 506. 1914; 29. p. 332. 1915. Ber. Kgl. Akad. Kopenhagen (8) IV. p. 1. 1918.

2) A. Sommerfeld, Münchener Ber. 1915. p. 425, 459; 1916. p. 131; Ann. d. Phys. 51. 1916.

3) P. Debye, Münchener Ber. 1915. p. 1.

4) P. Epstein, Ann. d. Phys. 50. p. 489, 815. 1916; 51. p. 168. 1916.

5) Vgl. insbesondere die wertvolle, zusammenfassende Darstellung bei J. M. Burgers, Het Atoom-Model van Rutherford-Bohr, Haarlem 1918.

spektroskopie bis jetzt gebrauchten Ansätze und Vorstellungen wird versucht, den Bau der allgemeinen Serienterme darzustellen und zu deuten. Dabei wird der Ausgangspunkt möglichst allgemein gewählt (verallgemeinertes Atomfeld), so daß man durch schrittweises Spezialisieren von Schlüssen allgemeiner Natur zu solchen über die besonderen Eigenschaften einzelner Modelle gelangen kann. Es zeigt sich, daß man für Serien im optisch sichtbaren Gebiet anzunehmen hat, daß ein Elektron, das als „Serienelektron" bezeichnet wird, sich außerhalb der übrigen Elektronen des Atoms auf statischen Bahnen bewegt. Es gehört nicht mehr zum eigentlichen Atommodell, das von den „konstituierenden" Elektronen gebildet wird, und ist auch nicht als Valenzelektron anzusehen; das Atom befindet sich bei der Serienmission in einem vom normalen abweichenden Zustand. Diese Anschauung führt in großer Allgemeinheit zu Serientermen vom Ritzschen Typus. Die allgemeine Anwendbarkeit der Ritzschen Serienformeln innerhalb des ganzen periodischen Systems wird dadurch verständlich. Ferner ergibt sich, daß die Vorstellung der komplanaren Elektronenbewegungen teilweise aufgegeben werden muß und räumliche Anordnungen an deren Platz zu treten haben; es wäre sonst z. B. das Auftreten negativer „p" in den Nennern der Hauptserienterme von He und Li kaum zu deuten. Die Durchführung spezieller Modellvorstellungen ergibt für die Hauptserienterme von Parhe, He und Li eine bemerkenswerte Anlehnung an die Erfahrung.

Für die Erklärung der Serienstruktur (Paare, Triplets) finden sich Anhaltspunkte, jedoch stellen sich hier der Durchführung der Theorie Schwierigkeiten entgegen. Ferner bleibt das Auftreten halber ganzer Zahlen im Nenner des Terms der zweiten Nebenserien, an dem man doch wohl festzuhalten hat noch dunkel. Ebenso fällt auf die Entstehung der Bandenspektren kein Licht, so daß man den Ursprung der Bandenspektren wohl in ganz anders gearteten Atomfeldern oder überhaupt in anderen Vorgängen wird suchen müssen. Trotzdem ist es bemerkenswert, daß auf der bisherigen Basis der Quantenspektroskopie sich eine so allgemeine Darstellung der Serienspektren ergibt; es resultiert daraus unseres Erachtens eine wesentliche Stütze der Bohrschen Anschauungen. Ja, man hat es in der Hand, zu einem beliebig vorgeschriebenen Serienterm

ein entsprechendes Modell anzugeben, das mit jeder Genauigkeit den Term liefert; doch sind im Modell in den meisten Fällen dann ebensoviele Größen willkürlich festzulegen, als der Term empirische Konstante enthält. Es ist zu betonen, daß ein solches Verfahren nicht eindeutig und daher auch nicht überzeugend ist. Die Eindeutigkeit, eine der wichtigsten Forderungen der Modelltheorie, kann nur durch universelle Gesetze und Konstanten gesichert werden; darin liegt der wesentliche Fortschritt der auf Bohr fußenden Quantenspektroskopie.[1]) Die Erschließung und Bestätigung dieser universellen Gesetze und Konstanten des atomaren Elektronenaufbaues aus den empirisch bekannten Daten der Serien wäre als das ideale Ziel einer vollständigen Theorie der Serienspektren zu bezeichnen.

§ 1. Elektronenanordnungen und Atomfelder.

Die Theorie der allgemeinen Serienspektren hat vor allem schon Sommerfeld in Angriff genommen.[2]) Er setzt voraus, daß die konstituierenden Elektronen sich auf einen Ring um den Kern bewegen und untersucht die statischen Bahnen des Serienelektrons in dieser Ringebene. Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Wirkung der inneren Elektronen in größeren Entfernungen durch eine gleichmäßige Verteilung der Ladungen auf der Kreisbahn ersetzt werden kann, und daß man im Mittel von einem wechselseitigen Energieaustausch des äußeren Elektrons mit den Elektronen des Ringes absehen darf, erhält er die Terme der Hauptserien, der ersten Nebenserien und der Bergmannserien, und zwar in zweiter Näherung in Rydbergscher, in dritter Näherung in Ritzscher Form. Der Erfolg dieser Betrachtungen ist in der Tat viel versprechend, wenn sie auch noch nicht zu quantitativ durchgeführten Resultaten geführt haben. Auf jeden Fall ist dadurch der Entwicklung der Weg gedeutet, und Sommerfeld selbst hat die nächsten Schritte, die zu tun sind, hervorgehoben: Verallgemeinerung der Voraussetzungen durch einen allgemeinen Ansatz für das Atomfeld; ferner Ausdehnung der Betrachtungen auf den Raum.

Die vorliegende Arbeit schließt sich in manchem unmittelbar an die Sommerfeldsche Abhandlung an. Die Notwendigkeit,

1) Vgl. auch A. Sommerfeld, Münchener Ber. 1916. p. 131.
2) A. Sommerfeld, Münchener Ber. 1916. p. 131.

im Bohrschen Modell „von der Planimetrie zur Stereometrie des Modells" (Sommerfeld) überzugehen, hat sich mehr und mehr erwiesen. Es sind vor allem Stabilitätsgründe, die dies erfordern. Schon Nicholson[1]) hat darauf hingewiesen, daß ein konzentrisches, ebenes System vielfach besetzter Elektronenringe für Störungen in der Ringebene nicht stabil sei.[2]) Es hat dann Föppl[3]) auf Grundlage des Bohrschen Stabilisierungsprinzipes für einfachere Ringanordnungen Stabilitätsrechnungen durchgeführt und findet, daß für eine größere Zahl von Elektronen ein einzelner Ring nicht mehr stabil sein kann; er bemerkt, daß man die stabilen Konfigurationen in räumlichen Gruppierungen zu suchen habe. Auch Sommerfeld[4]) kommt dazu, daß eine räumliche Lagerung verschiedener Elektronenringe stabiler sein müsse, als die komplanare. Es haben ferner die Untersuchungen von Reiche und Smekal[5]) über den Ursprung der Röntgen-K_α-Linie gezeigt, daß die innersten Elektronenringe offenbar räumlich gegeneinander geneigt sind. Auch unsere Ergebnisse am He und Li-Spektrum werden diese Möglichkeit als unter Umständen notwendig erweisen.

Es erhebt sich daher als nächstes die Frage nach möglichst einfachen räumlichen Elektronenanordnungen bzw. nach speziellen Lösungen des n-Körperproblems. Als solche Lösungen kommen vor allem in Betracht Bewegungen der Elektronen auf parallelen Kreisbahnen mit gemeinsamer Achse, wobei sowohl in den Abmessungen der Bahnen, als in ihrer Besetzung mit Elektronen Symmetrie bezüglich der Äquatorebene durch den Kern und der Meridianebenen durch die Elektronen herrscht. Solche Lösungen sind zum Teil schon von Nicholson[6]) angegeben worden. Aus Symmetriegründen geht die resultierende Kraft auf ein Elektron durch die Rotationsachse; durch passenden Abstand der Ringebenen voneinander wird bewirkt, daß diese Kraft auch senkrecht auf der Rotations-

1) J. W. Nicholson, Phil. Mag. 28. p. 90, 541. 1914.

2) Gegen stark besetzte Elektronenringe spricht auch unsere Bemerkung p. 329 (falsches Vorzeichen von π).

3) Ludwig Föppl, Phys. Zeitschr. p. 15, 707. 1914.

4) A. Sommerfeld, Phys. Zeitschr. p. 19, 297. 1918.

5) F. Reiche und A. Smekal, Ann. d. Phys. 57. p. 124. 1918.

6) J. W. Nicholson, Month. Not. 74. p. 434 u. 435. 1914; Phil. Mag. 27. p. 560. 1914; 28. p. 90. 1914.

achse steht. Sind nun noch die Bahnradien richtig gewählt, so können die verschiedenen Elektronenringe mit gemeinsamer, konstanter Winkelgeschwindigkeit rotieren; das ganze System bewegt sich in relativ starrer Konfiguration. Ändert man alle Abmessungen des Atoms im selben Verhältnis, so ändern sich auch alle Kräfte proportional zu einander und bleiben in ihren Richtungen erhalten. Die Gleichgewichtskonfiguration bleibt also möglich, wenn das Atom mit einer neuen, geeigneten Winkelgeschwindigkeit rotiert; d. h. die geschilderten Modelle behalten bei veränderter Winkelgeschwindigkeit geometrisch ähnliche Gestalt. Analog den höheren Anordnungen im Thomsonschen Modell, wie sie Föppl[1]) untersucht hat, wäre zu erwarten, daß durch die Stabilitätsbedingungen gewisse Anordnungstypen ausgeschieden werden, die in einer gewissen Abhängigkeit von der Zahl der Elektronen des Atoms stehen und zur Erklärung des periodischen Systems der Elemente herangezogen werden können.

In Wirklichkeit werden auch solche Modelle vielleicht zu speziell sein. Es wäre von großem Interesse, andere Klassen von Lösungen des n-Körperproblems im Raume zu finden, die im wesentlichen aus Symmetriebetrachtungen hervorgehen.

Vorläufig wollen wir keine besonderen Annahmen über das Modell machen und unseren Ausgangspunkt möglichst allgemein wählen. Dazu wenden wir uns zur Betrachtung der Atomfelder. Mit Sommerfeld denken wir uns die Ladungen der konstituierenden Elektronen auf deren Bahnen verteilt und lassen eine Rückwirkung des Serienelektrons auf letztere unberücksichtigt.[2]) Dadurch büßen wir an Genauigkeit der Rechnung ein; doch haben wir Aussicht, zu brauchbaren Mittelwerten zu gelangen. Von magnetischen Kräften[3]) und Berücksichtigung der Relativität sehen wir ab.

Das Atomfeld kommt zustande durch Überlagerung des rein Coulombschen Feldes des Atomkernes (Ladung E_0) und

1) L. Föppl, Diss. München 1912.

2) Über die Behandlung von Störungsproblemen im Zusammenhang mit der Quantentheorie vgl. J. M. Burgers „Het Atoom-Model van Rutherford-Bohr", Kap. IV, Haarlem 1918.

3) Über den Einfluß des Magnetfeldes eines Ringes auf die Bewegungen eines Elektrons in der Ringebene vgl. auch A. Sommerfeld, Münch. Ber. 1916, p. 166; er ist gering.

des Feldes, das von den Elektronenladungen ausgeht. Das Potential für ein Elektron in einem Punkte des Atomfeldes läßt sich daher mit Hilfe von Kugelfunktionen wie folgt darstellen:

$$V = -\frac{e E_0}{r} + \sum_k \frac{e e_k}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\varrho_k}{r}\right)^n P_n(\cos \gamma_k) + \sum_i \frac{e e_i'}{\varrho_i'} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{r}{\varrho_i'}\right)^m P_m(\cos \gamma_i'),$$

oder:

$$(1) \quad \left\{ V = -\frac{e\left(E_0 - \sum_k e_k\right)}{r} + \left\{ \sum_k \frac{e e_k}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\varrho_k}{r}\right)^n P_n(\cos \gamma_k) + \sum_i \frac{e e_i'}{\varrho_i'} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{r}{\varrho_i'}\right)^m P_m(\cos \gamma_i') \right\} \right.$$

Es ergibt sich ein Coulombsches Feld mit einer Reihe von Zusatzgliedern. Das positive Vorzeichen der Kernladung E_0 und das negative der auf die Bahnen verteilten Elektronenladungen e_k bzw. e_i' ist bereits berücksichtigt. Mit e ist die Ladung des betrachteten Elektrons bezeichnet, mit r seine Entfernung vom Kern; ϱ_k und ϱ_i' bedeuten die Entfernungen der Ladungen e_k bzw. e_i' vom Kern. P_n und P_m sind die $n$te bzw. $m$te Kugelfunktion mit dem Argument $\cos \gamma_k$ bzw. $\cos \gamma_i'$, γ_k und γ_i' die Winkel zwischen ϱ_k und r bzw. ϱ_i' und r. Die Zusatzglieder in der geschweiften Klammer zerfallen in zwei Gruppen, entsprechend ihrer Erzeugung durch außerhalb (k) oder innerhalb (i) des betrachteten Elektrons gelegene Ladungen.

Unter der Voraussetzung gewisser Symmetrien läßt sich das Bewegungsproblem nun quantentheoretisch behandeln. Im folgenden werden zwei Fälle durchgeführt. Im ersten Fall (§ 2) wird ein Feld mit axialer Symmetrie angenommen, herrührend von Ladungen, die sich innerhalb der Bahnen des betrachteten Elektrons befinden. Entsprechend dem Näherungsgrade (zweite Näherung), mit dem die Rechnung durchführbar ist, ergeben sich in sehr allgemeiner Weise Serienterme vom Rydbergschen Typus

$$(2) \quad S = \frac{N}{(n + a)^2}.$$

Im zweiten Fall (§ 3) wird ein Potentialfeld vorausgesetzt, das die quantentheoretische Behandlung des Problems in räumlichen Polarkoordinaten mit jeder Näherung gestattet. Man wird insbesondere auf Formeln vom Ritzschen Typus geführt (dritte Näherung)

$$S = \frac{N}{\left(n + a + \frac{a}{n^2}\right)^2} \tag{3}$$

bez. (4) $$S = \frac{N}{[n + a + a(A - \nu)]^2}; \quad A - \nu = S$$

und erkennt deren allgemeine Bedeutung.

§ 2. Die Rydbergsche Form der Serienterme.

Wir setzen voraus, daß die Bahnen der konstituierenden Elektronen Symmetrie bezüglich einer Achse aufweisen, und daß sich das „Serienelektron" auf statischen Bahnen außerhalb dieser Anordnung bewege. Wir zeigen, daß in genügender Entfernung vom Kern das Potentialfeld bis auf Glieder höherer als dritter Ordnung dasselbe ist, wie dasjenige eines Dipols von den Ladungen E' und E'' und der Breite $2c$ (Abstand der Ladungen). Das Bewegungsproblem des Serienelektrons reduziert sich dann auf die Untersuchung einer Bewegung unter dem Einfluß zweier fester anziehender Zentren, die mit Hilfe elliptischer Koordinaten sich streng durchführen läßt.[1])

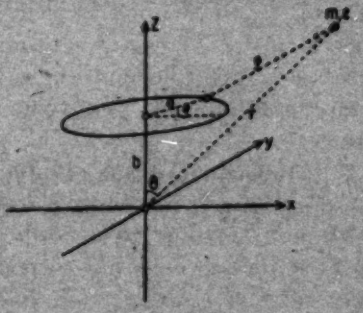


Fig. 1.

Die bevorzugte Achse sei die Z-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems. Das System der Ladungen der konstituierenden Elektronen läßt sich unter den gemachten Voraussetzungen in ein System koachsialer und zur X—Y-Ebene paralleler Ringe zerlegen mit gewissen negativen Ladungen $E_1, E_2 \ldots E_s$. Das gesamte Potential ist die Summe der Potentiale dieser Ringe.

1) Vgl. z. B. Jacobi, Vorlesungen über Dynamik, 29.

Für das Potential eines einzelnen Ringes vom Radius a, dem Abstand b von der X-Y-Ebene und der Ladung E_1 gilt

$$V_1 = \frac{e E_1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\varrho},$$

wenn wir das Potential gleich auf die Ladung $-e$ des Elektrons beziehen. Es ist, wie aus der Fig. 1 ersichtlich, ϱ die Entfernung eines Bahnelementes vom Elektron, also in räumlichen Polarkoordinaten

$$\varrho^2 = r^2 + a^2 + b^2 - 2r\,(b\cos\Theta + a\sin\Theta\cos\varphi)$$

oder da

$$-\cos\varphi = 1 - 2\cos^2\frac{\varphi}{2},$$

$$\varrho^2 = r^2\left\{1 + \frac{a^2+b^2}{r^2} - \frac{2}{r}(a\sin\Theta - b\cos\Theta) - \frac{4a\sin\Theta\cos^2\frac{\varphi}{2}}{r}\right\}$$

und daher

$$V_1 = \frac{eE}{2\pi r} \cdot \frac{4}{\sqrt{1 + \frac{a^2+b^2}{r^2} + \frac{2}{r}(a\sin\Theta - b\cos\Theta)}} \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2\sin^2\varphi}}.$$

Rechterhand steht das bekannte vollständige Legendresche elliptische Integral erster Art F mit dem Modul

$$k^2 = \frac{4a\sin\Theta}{r\left[1 + \frac{a^2+b^2}{r} + \frac{2}{r}(a\sin\Theta - b\cos\Theta)\right]}.$$

Wir führen Reihenentwicklungen ein, indem a/r und b/r als klein gegen 1 betrachtet werden, und erhalten

$$V_1 = \frac{eE_1}{r}\left\{1 + \frac{b}{r}\cos\Theta - \frac{2b^2 - a^2}{2}\cdot\frac{1}{2r^2} + \frac{2b^2 - a^2}{2}\cdot\frac{3}{2r^2}\cos^2\Theta + \cdots\right\}.$$

Sind s Ringe vorhanden mit den Radien a_s, den Abständen von der X-Y-Ebene b_s und den negativen Ladungen E_s, und nehmen wir noch den Kern mit der positiven Ladung E_0 hinzu, so lautet der Ausdruck für das Potential des ganzen Systems

$$(5)\quad \left\{ -\frac{eE_0}{r} + \sum_s \frac{eE_s}{r}\left\{1 + \frac{b_s}{r}\cos\Theta - \frac{2b_s^2 - a_s^2}{2}\cdot\frac{1}{2r^2} + \frac{2b_s^2 - a_s^2}{2}\cdot\frac{3}{2r^2}\cos^2\Theta + \ldots\right\}\right.$$

Hiermit vergleichen wir nun das Potential zweier positiver Ladungen E' und E'', die sich auf der Z-Achse befinden in Abständen b' und b'' vom Koordinatenmittelpunkt (Kern). Dieses ist

$$(6)\quad \left\{ -\frac{e}{r}\left\{(E' + E'') + \frac{E'b' + E''b''}{r}\cos\Theta - \frac{E'b'^2 + E''b''^2}{2r^2} + \frac{3(E'b'^3 + E''b''^3)}{2r^3}\cos^2\Theta + \ldots\right\}\right.$$

Über E', E'', b', b'' läßt sich nun so verfügen, daß folgende drei Bedingungen erfüllt sind:

$$(7)\quad E_0 - \sum_s E_s = E' + E'',$$

$$(8)\quad \sum_s E_s b_s = -(E'b' + E''b''),$$

$$(9)\quad \sum_s E_s \frac{2b_s^2 - a_s^2}{2} = -(E'b'^2 + E''b''^2).$$

Damit ist die Behauptung erwiesen, daß bis auf Glieder höherer als dritter Ordnung das Feld unseres Atommodells als Feld zweier auf der Symmetrieachse liegender Ladungen betrachtet werden kann. Für Symmetrie zur X-Y-Ebene gilt insbesondere

$$\sum_s E_s b_s = 0,$$

also

$$b' = -b'' \quad \text{und} \quad E' = E'' = \frac{E}{2},$$

wenn mit E die „wirksame Kernladung", d. h. der Überschuß der Kernladung über die Elektronenladungen, bezeichnet wird; ferner ist

$$(9')\quad b'^2 = b''^2 = -\frac{1}{E}\sum_s E_s \frac{2b_s^2 - a_s^2}{2}.$$

Daß diese Quadrate unter Umständen negativ werden können, bedeutet keine Einschränkung.

Wir denken uns also das Atom reduziert auf zwei Ladungen E' und E'' im Abstand $b' - b'' = 2c$ und können nun in der angegebenen Näherung die Bewegungsgleichungen des

Serienelektrons aufstellen, wenn wir mit Jacobi elliptische Koordinaten einführen. Wir definieren als solche

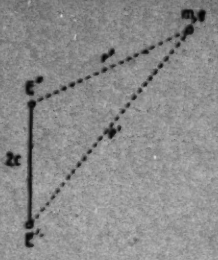


Fig. 2.

$$\lambda = \frac{r' + r''}{2},$$

$$\mu = \frac{r' - r''}{2},$$

wo r' und r'' die Abstände des Elektrons von den Dipolladungen E' und E'' sind; dazu führen wir als dritte Koordinate das Azimut φ der durch Dipol und Elektron gehenden Meridianebene ein. Die wesentliche Aufgabe besteht nun in der Ermittlung der statischen Bahnen und der ihnen zukommenden Energiewerte, welch letztere bis auf den Faktor h die gesuchten Serienterme darstellen. Dazu haben wir die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung in den Koordinaten λ, μ, φ und deren Impulsen p_λ, p_μ, p_φ zu bilden.

Da unser vereinfachtes Bewegungsproblem zur Klasse der bedingt periodischen Bewegungen gehört, gestattet diese Differentialgleichung Separation der Variabeln. Wir werden daher die Formulierung der Quantenbedingungen nach Epstein[1]) durchzuführen haben.

Wir erhalten in den Koordinaten λ, μ, φ für das Quadrat des Linienelementes

$$ds^2 = \frac{(\lambda^2 - \mu^2)\,d\lambda^2}{\lambda^2 - c^2} + \frac{(\lambda^2 - \mu^2)\,d\mu^2}{c^2 - \mu^2} + \frac{(\lambda^2 - c^2)(c^2 - \mu^2)\,d\varphi^2}{c^2},$$

und daraus für die lebendige Kraft

$$T = \frac{m}{2}\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 = \frac{m}{2}\left\{\frac{\lambda^2 - \mu^2}{\lambda^2 - c^2}\dot{\lambda}^2 + \frac{\lambda^2 - \mu^2}{c^2 - \mu^2}\dot{\mu}^2 + \frac{(\lambda^2 - c^2)(c^2 - \mu^2)}{c^2}\dot{\varphi}^2\right\}.$$

Für die Impulse folgt:

$$p_\lambda = \frac{\partial T}{\partial \dot{\lambda}} = m\frac{\lambda^2 - \mu^2}{\lambda^2 - c^2}\dot{\lambda},$$

$$p_\mu = \frac{\partial T}{\partial \dot{\mu}} = m\frac{\lambda^2 - \mu^2}{c^2 - \mu^2}\dot{\mu},$$

$$p_\varphi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}} = m\frac{(\lambda^2 - c^2)(c^2 - \mu^2)}{c^2}\dot{\varphi}.$$

1) P. Epstein, Ann. d. Phys. 50. p. 489. 1916; 51. p. 168. 1916; Verhandl. d. Deutschen Phys. Ges. 19. p. 116. 1917.

Für das Potential ergibt sich

$$V = -\frac{eE'}{r'} - \frac{eE''}{r''} = -\frac{eE'}{\lambda+\mu} - \frac{eE''}{\lambda-\mu}.$$

Führt man in den Ausdruck der lebendigen Kraft die Impulse ein, und setzt in bekannter Weise

$$p_\lambda = \frac{\partial W}{\partial \lambda},$$

$$p_\mu = \frac{\partial W}{\partial \mu},$$

$$p_\varphi = \frac{\partial W}{\partial \varphi},$$

so lautet die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{1}{2m}\left\{\frac{\lambda^2-c^2}{\lambda^2-\mu^2}\left(\frac{\partial W}{\partial \lambda}\right)^2 + \frac{c^2-\mu^2}{\lambda^2-\mu^2}\left(\frac{\partial W}{\partial \mu}\right)^2 + \frac{c^2}{(\lambda^2-c^2)(c^2-\mu^2)}\left(\frac{\partial W}{\partial \varphi}\right)^2\right\} \\ &\qquad - \frac{e}{\lambda^2-\mu^2}\{E'(\lambda-\mu) + E''(\lambda+\mu)\} = H. \end{aligned}\right.$$

Mit H ist, wie ersichtlich, die Energiekonstante bezeichnet. Man überzeugt sich leicht, daß Separation der Variabeln möglich ist und wird daher setzen

$$W = W_\lambda + W_\mu + W_\varphi,$$

wo $W_\lambda, W_\mu, W_\varphi$ nur je Funktionen von λ, μ, φ sind. Die Quantenbedingungen nach Epstein lauten nun

$$(11)\quad \left\{\begin{aligned} J_\lambda &= \int_0 \frac{\partial W_\lambda}{\partial \lambda}\, d\lambda \\ &= \int_0 \frac{d\lambda}{\lambda^2-c^2}\sqrt{(\lambda^2-c^2)[2mH\lambda^2 + 2me(E'+E'')\lambda - A^2] - \lambda^2 B^2} = n_1 h, \end{aligned}\right.$$

$$(12)\quad \left\{\begin{aligned} J_\mu &= \int_0 \frac{\partial W_\mu}{\partial \mu}\, d\mu \\ &= \int_0 \frac{d\mu}{c^2-\mu^2}\sqrt{(\mu^2-c^2)[2mH\mu^2 + 2me(E'-E'')\mu - A^2] - \mu^2 B^2} = n_2 h, \end{aligned}\right.$$

$$(13)\quad J_\varphi = \int_0 \frac{\partial W_\varphi}{\partial \varphi}\, d\varphi = \int_0 B\, d\varphi = n_3 h.$$

Die A und B sind Integrationskonstanten. Von diesen Integralen, den sogenannten Periodizitätsmoduln der Jacobischen Wirkungsfunktion, sind die beiden ersten elliptische Integrale.

Ihre Darstellung durch bekannte elliptische Integrale stößt auf weitläufige rechnerische Schwierigkeiten. Uns daran erinnernd, daß c von der Größenordnung der Abmessung der Bahnen der konstituierenden Elektronen ist, und λ von der Größenordnung der Entfernung des Elektrons vom Kern, werden wir die Wurzeln nach Potenzen von c/λ entwickeln und gliedweise Integration vornehmen. Die Entwicklung können wir bei Gliedern von der Größenordnung c^2/λ^2 abbrechen, da nur soweit die Identität unseres Dipols mit dem Atommodell realisiert ist. Es ergibt sich

$$(14)\quad \begin{cases} J_1 = \int_0 \frac{d\lambda}{\lambda} \sqrt{2mH\lambda^2 + 2me(E'+E'')\lambda - (A^2+B^2)} \\ \quad + \frac{c^2}{2}\int_0 \frac{d\lambda}{\lambda^3} \sqrt{2mH\lambda^2 + 2me(E'+E'')\lambda - (A^2+B^2)} \\ \quad - \frac{c^2}{2}\int_0 \frac{d\lambda}{\lambda^3} \frac{B^2}{\sqrt{2mH\lambda^2 + 2me(E'+E'')\lambda - (A^2+B^2)}} + \cdots \end{cases}$$

Diese Integrale wollen wir mit J_1, J_2 und J_3 bezeichnen; wir werten sie mit Hilfe des Residuensatzes in der komplexen Zahlenebene aus.[1]) Es ist:

$$(15)\quad \begin{cases} J_1 = \int_0 \frac{d\lambda}{\lambda} \sqrt{2mH\lambda^2 + 2me(E'+E'')\lambda - (A^2+B^2)} \\ \quad = -2\pi i \left\{ -\sqrt{-(A^2+B^2)} - \frac{me(E'+E'')}{\sqrt{2mH}} \right\} \\ \quad = -2\pi\sqrt{A^2+B^2} + \frac{2\pi me(E'+E'')}{\sqrt{-2mH}} . \end{cases}$$

$$(16)\quad \begin{cases} J_2 = \frac{c^2}{2}\int_0 \frac{d\lambda}{\lambda^3} \sqrt{2mH\lambda^2 + 2me(E'+E'')\lambda - (A^2+B^2)} \\ \quad = 2\pi i \cdot \frac{c^2}{2}\sqrt{-(A^2+B^2)} \left\{ -\frac{mH}{A^2+B^2} - \frac{1}{2}\frac{m^2e^2(E'+E'')^2}{(A^2+B^2)^2} \right\} . \end{cases}$$

$$(17)\quad \begin{cases} J_3 = -\frac{c^2}{2}\int_0 \frac{d\lambda}{\lambda^3} \frac{B^2}{\sqrt{2mH\lambda^2 + 2me(E'+E'')\lambda - (A^2+B^2)}} \\ \quad = 2\pi i \cdot \frac{c^2}{2} \cdot \frac{B^2}{\sqrt{-(A^2+B^2)}} \left\{ -\frac{mH}{A^2+B^2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{m^2e^2(E'+E'')^2}{(A^2+B^2)^2} \right\} . \end{cases}$$

Um J_μ zu berechnen, setzen wir $\mu = c \cdot z$, und es gilt dann:

1) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Phys. Zeitschr. p. 17, 500. 1916.

$$(18)\quad \left\{\begin{aligned} J_\mu &= \int_0 \frac{dz}{1-z^2}\sqrt{A^2-(A^2+B^2)z^2} \\ &\quad - me(E'-E'')c\int_0 \frac{z\,dz}{\sqrt{A^2-(A^2+B^2)z^2}} \\ &\quad - mHc^2\int_0 \frac{z^2\,dz}{\sqrt{A^2-(A^2+B^2)z^2}} \\ &\quad - \frac{1}{2}m^2e^2(E'-E'')^2c^2\int_0 \frac{z^2(1-z^2)\,dz}{[A^2-(A^2+B^2)z^2]^{3/2}} + \cdots \end{aligned}\right.$$

Diese Integrale behandeln wir einzeln analog wie die obigen und erhalten

$$(19)\quad \left\{\begin{aligned} \mathfrak{J}_1 &= \int_0 \frac{dz}{1-z^2}\sqrt{A^2-(A^2+B^2)z^2} \\ &= -2\pi i\left\{\sqrt{-(A^2+B^2)}-\sqrt{-B^2}\right\}. \end{aligned}\right.$$

$$(20)\quad \mathfrak{J}_2 = -me(E'-E'')c\int_0 \frac{z\,dz}{\sqrt{A^2-(A^2+B^2)z^2}} = 0.$$

$$(21)\quad \left\{\begin{aligned} \mathfrak{J}_3 &= -mHc^2\int_0 \frac{z^2\,dz}{\sqrt{A^2-(A^2+B^2)z^2}} \\ &= 2\pi i\cdot\frac{c^2}{2}\cdot mH\frac{A^2}{(-A^2-B^2)^{3/2}}. \end{aligned}\right.$$

$$(22)\quad \left\{\begin{aligned} \mathfrak{J}_4 &= -\frac{1}{2}m^2e^2(E'-E'')^2c^2\int_0 \frac{z^2(1-z^2)\,dz}{[A^2-(A^2+B^2)z^2]^{3/2}} \\ &= 2\pi i\cdot\frac{1}{2}m^2e^2(E'-E'')^2c^2\left\{\frac{1}{(-A^2-B^2)^{3/2}}+\frac{3}{2}\cdot\frac{A^2}{(-A^2-B^2)^{5/2}}\right\}. \end{aligned}\right.$$

Als erste Näherung ergibt sich unter Vernachlässigung der mit c^2 multiplizierten Glieder aus (18) und (19)

$$\sqrt{A^2+B^2} = \frac{h}{2\pi}(n_3+n_3);\quad A^2 = \frac{h^2}{4\pi^2}[(n_3+n_3)^2-n_3^2],$$

und dies zusammen mit (11)

$$(23)\qquad H = -\frac{2\pi^2me^2(E'+E'')^2}{h^2(n_1+n_2+n_3)^2}.$$

Dieser Energiekonstanten entspricht ein Serienterm

$$S = \frac{2\pi^2me^2(E'+E'')^2}{h^2(n_1+n_2+n_3)^2} = \frac{N}{(n_1+n_2+n_3)^2}.$$

Wie zu erwarten, sind wir in erster Näherung zu einem vollkommen wasserstoffähnlichen Term gelangt (Balmersche Formel), wie ja auch das System der elliptischen Koordinaten in Polarkoordinaten übergeht, wenn man die beiden Brennpunkte E' und E'' zusammenrücken läßt. Bei Berücksichtigung weiterer Näherungen ist der Serienterm zu schreiben

$$S = \frac{2\pi^2 m e^4 (E' + E'')^2}{h^3 (n_1 + n_2 + n_3 + \Delta n_1 + \Delta n_2)^2}, \tag{24}$$

und man berechnet mit Hilfe der Gleichungen (14) bis (22) für die Korrektionsgrößen Δn_1 und Δn_2

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta n_1 = -\frac{1}{h} \Bigg\{ & \frac{e^2}{2} m H \frac{2\pi A^2}{(A^2 + B^2)^{5/2}} \\ & + \frac{e^2}{2} \cdot 2\pi m^2 e^2 (E' + E'')^2 \cdot \frac{2B^2 - A^2}{2(A^2 + B^2)^{5/2}} \Bigg\}. \end{aligned} \right. \tag{25}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta n_2 = -\frac{1}{h} \Bigg\{ & -\frac{e^2}{2} m H \frac{2\pi A^2}{(A^2 + B^2)^{5/2}} \\ & - \frac{e^2}{2} \cdot 2\pi m^2 e^2 (E' - E'')^2 \cdot \frac{2B^2 - A^2}{2(A^2 + B^2)^{5/2}} \Bigg\}, \end{aligned} \right. \tag{26}$$

oder

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta n_1 = & \frac{2\pi^2 e^3 m N}{h (n_1 + n_2 + n_3)^2} \cdot \frac{(n_2 + n_3)^3 - n_3^3}{(n_2 + n_3)^3} \\ & + \frac{4\pi^4 e^3 m^2 e^2 (E' + E'')^2}{h^4} \cdot \frac{(n_2 + n_3)^3 - 3 n_3^2}{(n_2 + n_3)^3} \end{aligned} \right. \tag{27}$$

und

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta n_2 = & -\frac{2\pi^2 e^3 m N}{h (n_1 + n_2 + n_3)^2} \cdot \frac{(n_2 + n_3)^3 - n_3^3}{(n_2 + n_3)^3} \\ & - \frac{4\pi^4 e^3 m^2 e^2 (E' - E'')^2}{h^4} \cdot \frac{(n_2 + n_3)^3 - 3 n_3^2}{(n_2 + n_3)^3}. \end{aligned} \right. \tag{28}$$

Die gesamte Korrektion wird daher

$$\text{(I)} \qquad \Delta n = \Delta n_1 + \Delta n_2 = \frac{16\pi^4 e^3 m^2 e^2 E' E''}{h^4 (n_2 + n_3)^3} \left(1 - \frac{3 n_3^2}{(n_2 + n_3)^2}\right).$$

Damit ist das Ziel unserer Rechnung erreicht.

Entsprechen die Grundlagen, auf die wir unsere Ableitung stützen, einigermaßen der Wirklichkeit, so werden wir erwarten dürfen, daß unserer Formel (1) für eine erste Orientierung im Gebiete der nicht wasserstoffähnlichen Serienspektren eine recht allgemeine Anwendbarkeit zukommt. Setzen wir fest, daß n_2 und n_3 feste Werte behalten sollen, während n_1 die Reihe der positiven ganzen Zahlen durchlaufen kann, so nimmt

der von uns hergeleitete Serienterm die Rydbergsche Form (2) an, wo nun

$$\Delta n = a \tag{29}$$

zu setzen ist. Die Terme der Hauptserien, der ersten Nebenserien und der Bergmannserien ergeben sich wie bei Sommerfeld[1]) durch geeignete Wahl der Quantenzahlen. Für die Halbzahligkeit der Termnenner der zweiten Nebenserien finden sich auch bei uns keine Anhaltspunkte. Doch ist gegenüber Sommerfeld vor allem der Fortschritt erzielt, daß — entsprechend der Ausdehnung der Betrachtung auf den Raum — drei voneinander unabhängige Quantenzahlen n_1, n_2, n_3 auftreten; Sommerfelds zweite Näherung ist in unserer Formel als Spezialfall enthalten. Die Anpassung an die Erfahrung hat dadurch reichere Möglichkeiten. Insbesondere kann je nach der Wahl der Quantenzahlen oder je nach dem Vorzeichen von c^2 die Größe a im Rydbergschen Serienterm positiv oder negativ werden, während Sommerfeld ein negatives a noch nicht zu erklären vermag. Ein negatives Vorzeichen von c^2, d. h. imaginäre Dipolbreite, ist durchaus möglich; wir hatten darauf schon hingewiesen.[2]) Das System gestreckter Rotationsellipsoide, das die Flächen konstanter λ bilden, mit Brennpunkten im Abstand $2c$ auf der Z-Achse, ist dann übergegangen in ein System abgeplatteter Rotationsellipsoide. Im Meridianschnitt ergibt sich ein System konfokaler Kegelschnitte, deren Brennpunkte nicht mehr auf der Z-Achse liegen, sondern im Abstand $\pm c$ von der Z-Achse entfernt in der X-Y-Ebene. Der Größe c kommt die Bedeutung einer wichtigen, das Atom in seinem allgemeinen Aufbau (gestreckt, flach) charakterisierenden Konstanten zu. Für das Vorzeichen von a ergeben sich somit folgende Bedingungen:

Tabelle 1.

Vorzeichen von a.

Modell	c^2	$a > 0$	$a < 0$
flach	< 0	$n_2 + n_3 < \sqrt{3}\, n_3$	$n_2 + n_3 > \sqrt{3}\, n_3$
gestreckt	> 0	$n_2 + n_3 > \sqrt{3}\, n_3$	$n_2 + n_3 < \sqrt{3}\, n_3$

1) A. Sommerfeld, Münchener Ber. 1916. p. 160.
2) Vgl. p. 301.

Die geometrische Interpretation dieser Bedingungen ist leicht, wenn man sich vergegenwärtigt, daß n_3 die dem Winkel φ zugeordnete azimutale Quantenzahl ist und n_2 in erster Näherung diejenige des Polarwinkels Θ, da bis auf Glieder höherer Ordnung $\mu = c \cos \Theta$ ist. Ist das Modell wesentlich eben, so ergibt sich ein negatives Vorzeichen von a dann, wenn die Bahnen des Serienelektrons gegen die Modellebene genügend geneigt sind ($n_2 > n_3$); beim gestreckten Modell, das als solches ja schon räumlich zu denken ist, darf im Gegenteil die Neigung zur Äquatorebene nicht zu stark sein ($n_2 < n_3$). Entsprechend ist die Überlegung für positives Vorzeichen von a. Die Notwendigkeit räumlicher Betrachtungen und die Wahrscheinlichkeit räumlicher Modelle erhellt daraus genügend.

Daß unsere Formel I auch über die Struktur der Serien (Paare, Triplets) Auskunft gebe, dürfen wir in Anbetracht des immerhin ziemlich rohen Grades unserer Näherung kaum erwarten. Obwohl den Quantenzahlen n_2 und n_3 verschiedene Rollen zufallen, ist eine verschiedene Wahl von n_2 und n_3 bei konstant gehaltenem Werte von $n_2 + n_3$ nicht geeignet, das Auftreten von Paaren oder Triplets zu erklären; die entsprechenden Änderungen von Δn sind zu grob. Man wird die Erklärung der Serienstruktur in einer feineren Mitwirkung der konstituierenden Elektronen suchen müssen. Dagegen ergibt sich die Möglichkeit, daß unter Umständen komplizierte Seriensysteme auftreten können.

Das charakteristische Korrektionsglied von Ritz, a/n^3 bzw. $a(A - \nu)$ liefert Gleichung (I) noch nicht, obwohl die Gleichungen (27) und (28) es bereits enthalten. Man kann sich durch Rechnung überzeugen, daß eine weitere Näherung, die Glieder mit c^4 noch berücksichtigt, es enthält. Doch läßt sich, wie bereits bemerkt, ein axial-symmetrisches Modell nicht mehr allgemein durch einen Dipol bis auf Glieder dieser Ordnung ersetzen; damit entfällt der Wert der Durchführung einer weiteren Näherung. Daß die Glieder in Gleichung (27) und (28), die im Nenner $(n_1 + n_2 + n_3)$ enthalten, sich im Ausdruck für Δn herausheben, ist nicht zufällig. Denn setzt man eine der Ladungen E' oder E'' gleich Null, so geht die Bewegung des Elektrons in eine reine Keplerbewegung über; Δn verschwindet und wir erhalten einen rein wasserstoffähnlichen

Serienterm. Wie Epstein[1]) gezeigt hat, muß die Behandlung der Keplerbewegung in jedem orthogonalen Koordinatensystem zu den Termen der Balmerformel führen; dadurch ist dieses Bewegungsproblem als entartetes im Sinne Schwarzschilds und Epsteins gekennzeichnet.

Quantitative Vergleiche sollen im § 4 gezogen werden.

§ 3. Die Ritzsche Form der Serienterme.

Ausschlaggebend für die Durchführbarkeit der quantentheoretischen Behandlung eines Bewegungsproblems ist die Möglichkeit, dasselbe durch bedingt periodische Bewegungen zu approximieren. Ein Beispiel haben wir soeben gegeben. Nun soll das Atomfeld der Beschränkung unterworfen werden — sei es durch Symmetriebedingungen oder durch gewisse Mittelwertsbildungen —, daß die Bewegung des Serienelektrons in diesem Atomfeld eine (genähert) bedingt periodische ist und in räumlichen Polarkoordinaten behandelt werden kann. Dieses Koordinatensystem wählen wir wegen seiner Einfachheit. Es muß also die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung in räumlichen Polarkoordinaten separierbar sein. Wir gehen daran, sie aufzustellen und leiten daraus die Bedingungen ab, denen das Potentialfeld zu genügen hat.

Der Ausdruck für die lebendige Kraft lautet in räumlichen Polarkoordinaten

$$T = \frac{m}{2}\{\dot r^2 + r^2\dot\Theta^2 + r^2\sin^2\Theta\,\dot\varphi^2\}.$$

Daher die Impulse

$$p_r = \frac{\partial T}{\partial \dot r} = m\dot r,$$

$$p_\Theta = \frac{\partial T}{\partial \dot\Theta} = m r^2\dot\Theta,$$

$$p_\varphi = \frac{\partial T}{\partial \dot\varphi} = m r^2\sin^2\Theta\,\dot\varphi.$$

Wir setzen

$$p_r = \frac{\partial W}{\partial r},$$

$$p_\Theta = \frac{\partial W}{\partial \Theta},$$

$$p_\varphi = \frac{\partial W}{\partial \varphi}$$

1) P. Epstein, Ann. d. Phys. 51. p. 168. 1916.

und erhalten die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung

$$(30)\quad \frac{1}{2m}\left\{\left(\frac{\partial W}{\partial r}\right)^2+\frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial W}{\partial \Theta}\right)^2+\frac{1}{r^2\sin^2\Theta}\left(\frac{\partial W}{\partial \varphi}\right)^2\right\}+V=H.$$

V und H bedeuten wiederum Potential und Gesamtenergie. Gemäß Formel (1) machen wir für V den Ansatz

$$(31)\quad V=V_0+\Delta V,$$

wo

$$(32)\quad V_0=-\frac{eE}{r}$$

als Hauptglied das reine Coulombsche Feld darstellt (E Differenz von Kernladung und Summe der Ladungen, die sich innerhalb der Bahnen des Serienelektrons befinden), und ΔV die Zusatzglieder in Form von Reihenentwicklungen enthält. Man überzeugt sich leicht, daß Separation der Variabeln möglich ist, wenn ΔV in drei Glieder zerfällt

$$(33)\quad \Delta V=\Delta V_r+\frac{\Delta V_\Theta}{r^2}+\frac{\Delta V_\varphi}{r^2\sin^2\Theta}$$

und ΔV_r, ΔV_Θ, ΔV_φ nur Funktionen von r, Θ bzw. φ allein sind. Wir werden daher schreiben

$$W=W_r+W_\Theta+W_\varphi,$$

wo W_r, W_Θ, W_φ je nur von r, Θ, φ abhängen und können nach Epstein die Quantenbedingungen aufstellen

$$(34)\quad \int_0\frac{\partial W_r}{\partial r}\,dr=\int_0\frac{dr}{r}\sqrt{2mr^2H-2mr^2(V_0+\Delta V_r)-A^2}=n_1h,$$

$$(35)\quad \int_0\frac{\partial W_\Theta}{\partial \Theta}\,d\Theta=\int_0\frac{d\Theta}{\sin\Theta}\sqrt{A^2\sin^2\Theta-B^2-2m\Delta V_\Theta\sin^2\Theta}=n_2h,$$

$$(36)\quad \int_0\frac{\partial W}{\partial \varphi}\,d\varphi=\int_0 d\varphi\sqrt{B^2-2m\Delta V_\varphi}=n_3h.$$

Zunächst sei der Fall vollkommen radialer Symmetrie betrachtet. Dann sind ΔV_Θ und ΔV_φ gleich Null zu setzen und man berechnet aus Gleichung (36) und (35) für die Integrationskonstanten A und B (Flächensatz)

$$(37)\quad B=\frac{n_3h}{2\pi},$$

$$(38)\quad A=\frac{(n_2+n_3)h}{2\pi}.$$

Das Zusatzpotential ΔV_r stellen wir durch eine nach positiven und negativen Potenzen von r fortschreitende Reihe dar:

$$\Delta V_1 = \sum_{s=-\infty}^{+\infty} a_s r^s. \tag{39}$$

Die Koeffizienten a_s sollen alle als kleine Größen behandelt werden können. Das radiale Phasenintegral läßt sich dann wie folgt schreiben:

$$\int_0 \frac{\partial W_r}{\partial r} dr = \int_0 \frac{dr}{r} \sqrt{2mHr^2 + 2meEr - A^2} \left\{1 - \frac{2m \sum_{-\infty}^{+\infty} a_s r^{s+2}}{2mHr^2 + 2meEr - A^2}\right\}^{1/2}. \tag{40}$$

Entwickelt man die geschweifte Klammer in eine Potenzreihe, so bleiben Glieder von der allgemeinen Form zu integrieren

$$\Delta J_{r,k} = (2m)^k \binom{1/2}{x} \int_0 \frac{dr}{r} (2mHr^2 + 2meEr - A^2)^{-\frac{2k-1}{2}} \left\{-\sum_{-\infty}^{+\infty} a_s r^{s+2}\right\}^k. \tag{41}$$

Diese Integrale $\Delta J_{r,k}$ lassen sich am zweckmäßigsten in der komplexen Zahlenebene nach dem Residuensatze auswerten.[1]) In der Nähe des Poles $r = 0$ gilt für den Integranden die Entwicklung

$$(2m)^k \binom{1/2}{x} (-A^2)^{-\frac{2k-1}{2}} \cdot \frac{1}{r} \left\{-\sum_{s=-\infty}^{+\infty} a_s r^{s+2}\right\} \cdot \sum_{\lambda=0}^{\infty} \binom{-\frac{2k-1}{2}}{\lambda} \frac{(2meEr + 2mHr^2)^\lambda}{(-A^2)^\lambda} \tag{42}$$

und in der Nähe des Unendlichkeitspunktes $r = \frac{1}{z}$

$$-(2m)^k \binom{1/2}{x} (2mH)^{-\frac{2k-1}{2}} \cdot z^{2(k-1)} \left\{-\sum_{s=-\infty}^{+\infty} a_s z^{-(s+2)}\right\}^k \cdot \sum_{\lambda=0}^{\infty} \binom{-\frac{2k-1}{2}}{\lambda} \frac{(2meEz - A^2 z^2)^\lambda}{(2mH)^\lambda}. \tag{43}$$

1) Vgl. A. Sommerfeld, Phys. Zeitschr. p. 17, 500. 1916.

Die Zahlen k und λ laufen unabhängig voneinander von 0 bis ∞. Der Koeffizient von $1/r$ bzw. $1/z$ ist das gesuchte Residuum; es gilt dann für einen bestimmten Index k

$$\Delta J_{r,k} = \pm 2\pi i (\text{Res.})_k . \tag{44}$$

Das Vorzeichen ergibt sich aus dem Umlaufssinn um die singulären Stellen. Das radiale Phasenintegral ist die Summe aller $\Delta J_{r,k}$, also

$$\int_0 \frac{\partial W_r}{\partial r} dr = \sum_{k=0}^{\infty} \Delta J_{r,k} = n_1 h . \tag{45}$$

Hieraus ist nun mit Hilfe der durch (37) und (38) gegebenen Ausdrücke für A und B die Energie H der statischen Bahnen zu berechnen.

Wir vergegenwärtigen uns, daß das Hauptglied obiger Summe $\Delta J_{r,0}$ für $k = 0$ dem reinen Coulombschen Felde, d. h. Vernachlässigung der Zusatzglieder $a_{\varkappa\lambda}$ entspricht, und berechnen als eine erste Näherung

$$\Delta J_{r,0} = -2\pi \left(A + \frac{m e E}{\sqrt{-2mH}} \right) = n_1 h$$

und daraus

$$H = -\frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{h^2 (n_1 + n_2 + n_3)^2} . \tag{46}$$

Wie zu erwarten war, ergibt sich so ein vollkommen wasserstoffähnlicher Term

$$S = \frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{h^2 (n_1 + n_2 + n_3)^2} = \frac{N}{(n_1 + n_2 + n_3)^2} . \tag{47}$$

Um weitere Näherungen zu berechnen, schreiben wir nach Gleichung (45)

$$\Delta J_{r,0} = h \left(n_1 - \frac{\Delta J_{r,1} + \Delta J_{r,2} + \cdots}{h} \right) = h (n_1 + \Delta n_1) \tag{48}$$

und haben als Ausdruck des allgemeinen Serienterms

$$S = \frac{N}{(n_1 + n_2 + n_3 + \Delta n_1)^2} , \tag{49}$$

wobei Δn_1 gegeben ist durch

$$\Delta n_1 = -\frac{1}{h} \sum_{k=1}^{\infty} \Delta J_{r,k} = \sum_{k=1}^{\infty} (\Delta n_1)_k . \tag{II}$$

Um einen Überblick zu gewinnen, soll angenommen werden, daß nur die Zusatzglieder von a_2 bis a_{-5}, als wichtigste und beidseitig am nächsten an das Coulombsche Glied a_{-1} sich anschließende Glieder berücksichtigt zu werden brauchen. Dann ergibt die Rechnung:

$$
(50)\quad
\begin{cases}
(\Delta n_1)_1 = \dfrac{4\pi^2 m}{(n_2+n_3)\,h^3} \\
\quad \Big\{ a_{-2} + a_{-3}\dfrac{4\pi^2 m e E}{(n_2+n_3)^3 h^3} + a_{-4}\dfrac{4\pi^2 m}{(n_2+n_3)^2 h^2}\left[\dfrac{6\pi^2 m e^2 E^2}{(n_2+n_3)^2 h^2} + H\right] \\
\qquad + a_{-5}\dfrac{16\pi^4 m^3 e E}{(n_2+n_3)^4 h^4}\left[\dfrac{10\pi^2 m e^2 E^2}{(n_2+n_3)^2 h^2} + 3H\right] + \dots \Big\} \\
\quad + \dfrac{2\pi m}{h\sqrt{-2mH}} \\
\quad \Big\{ a_{-1} - \dfrac{a_0}{2}\cdot\dfrac{eE}{H} + \dfrac{a_1}{H}\left[\dfrac{(n_2+n_3)^2 h^2}{16\pi^2 m} + \dfrac{3}{8}\cdot\dfrac{e^2E^2}{H}\right] \\
\qquad - \dfrac{a_2}{H^2}\left[\dfrac{3(n_2+n_3)^2 h^2 eE}{32\pi^2 m} + \dfrac{5}{16}\cdot\dfrac{e^2E^2}{H}\right] + \dots \Big\}.
\end{cases}
$$

$$
(51)\quad
\begin{cases}
(\Delta n_1)_2 = -\dfrac{8\pi^4 m^2}{(n_2+n_3)^2 h^4}\Big\{ [a_{-2}^2 + 2a_{-1}a_{-3} + 2a_0 a_{-4} + 2a_1 a_{-5}] \\
\quad + 2[a_{-2}a_{-3} + a_{-1}a_{-4} + a_0 a_{-5}]\dfrac{12\pi^2 m e E}{(n_2+n_3)^2 h^2} \\
\quad + [a_{-3}^2 + 2a_{-2}a_{-4} + 2a_{-1}a_{-5}] \\
\qquad \dfrac{12\pi^2 m e E}{(n_2+n_3)^2 h^2}\left[\dfrac{10\pi^2 m e^2 E^2}{(n_2+n_3)^2 h^2} + H\right] \\
\quad + 2[a_{-3}a_{-4} + a_{-2}a_{-5}]\dfrac{80\pi^4 m^2 e E}{(n_2+n_3)^4 h^4} \\
\qquad \left[\dfrac{14 m e^2 E^2}{(n_2+n_3)^2 h^2} + 3H\right] + \dots \Big\} \\
\quad - \dfrac{\pi m^2}{h(-2mH)^{3/2}}\Big\{ 2[a_0 a_{-1} + a_1 a_{-2} + a_2 a_{-3}] \\
\qquad - [a_0^2 + 2a_1 a_{-1} + 2a_2 a_{-2}]\dfrac{3eE}{2H} \\
\quad + 2[a_1 a_0 + a_2 a_{-1}]\dfrac{3}{H}\left[\dfrac{(n_2+n_3)^2 h^2}{16\pi^2 m} + \dfrac{5}{8}\cdot\dfrac{e^2E^2}{H}\right] \\
\quad - [a_1^2 + 2a_2 a_0]\dfrac{5eE}{H^2}\left[\dfrac{(n_2+n_3)^2 h^2}{32\pi^2 m} + \dfrac{7}{16}\cdot\dfrac{e^2E^2}{H}\right] + \dots \Big\}.
\end{cases}
$$

Wegen der gemachten Annahme vollkommener radialer Symmetrie wird die Bewegung des Serienelektrons eine Zentralbewegung sein und in einer Ebene stattfinden. Formel (II) gilt also insbesondere für den Fall der Ebene. Wir wollen sie dabei

spezialisieren für eine Anordnung der konstituierenden Elektronen in konzentrischen Ringen. Trägt ein Ring vom Radius ϱ_k die negative Ladung E_k, so gilt für sein Potential, bezogen auf ein außerhalb gelegenes Elektron in seiner Ebene

$$V_k = \frac{e E_k}{r}\left\{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{\varrho_k}{r}\right)^2 + \left(\frac{3}{8}\right)^2\left(\frac{\varrho_k}{r}\right)^4 + \dots\right\} \tag{52}$$

und für ein System von Ringen, das sich um den Kern mit der Ladung E_0 gruppiert:

$$\begin{cases} V = -\frac{e E_0}{r} + \sum_k \frac{e E_k}{r}\left\{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{\varrho_k}{r}\right)^2 + \left(\frac{3}{8}\right)^2\left(\frac{\varrho_k}{r}\right)^4 + \dots\right\} \\ = -\frac{e(E_0 - \sum_k E_k)}{r} + \frac{e\sum_k E_k \varrho_k^2}{4 r^3} + \frac{9 e \sum_k E_k \varrho_k^4}{64 r^5} + \dots \end{cases} \tag{53}$$

Es fallen also alle Koeffizienten a_s mit geradem Index s aus und es bleiben:

$$a_{-3} = \frac{e}{4}\sum_k E_k \varrho_k^2, \tag{54}$$

$$a_{-5} = \frac{9 e}{64}\sum_k E_k \varrho_k^4. \tag{55}$$

Berücksichtigen wir noch alle Größen von der Ordnung ϱ^4, so lautet nunmehr Formel (II):

$$\Delta n = \frac{16\pi^4 m^3 e E}{(n_2 + n_3)^3 h^4}\left\{a_{-3} + \frac{20\pi^4 m^2 e^2 E^2}{(n_2 + n_3)^4 h^4}(2 a_{-5} - 3 a_{-3}^2) + H\frac{6\pi^2 m^4}{(n_2 + n_3)^2 h^2}(2 a_{-5} - a_{-3}^2)\right\}$$

oder

$$\begin{cases} \Delta n = \frac{16\pi^4 m^3 e E}{(n_2 + n_3)^3 h^4}\left\{a_{-3} + \frac{20\pi^4 m^2 e^2 E^2}{(n_2 + n_3)^4 h^4}(2 a_{-5} - 3 a_{-3}^2)\right\} \\ \qquad - \frac{192\pi^6 m^4 e^2 E^2}{(n_2 + n_3)^5 h^5} \cdot \frac{(2 a_{-5} - a_{-3}^2)}{(n_1 + n_2 + n_3)^3}. \end{cases} \tag{III}$$

Dabei ist

$$E = E_0 - \sum_k E_k$$

gesetzt und für a_{-3}, a_{-5} sind die Werte (54) und (55) einzusetzen. Eine numerische Anwendung werden wir im nächsten Paragraphen geben.

Die Diskussion unserer Ergebnisse hat an den allgemeinen Ausdruck

$$\text{(II)} \qquad \Delta n = \sum_{k=1}^{\infty} (\Delta n)_k$$

anzuknüpfen. Man hat es in der Hand, ihn beliebig genau zu berechnen. Ein Vergleich mit (51) und (52) lehrt, daß er in zwei Gruppen von Ausdrücken zerfällt, die entweder die Quantenzahlen nur in den Nennern oder nur in den Zählern enthalten (H ist ja wesentlich $-N \cdot h/(n_1 + n_2 + n_3)^2$). Im Zusammenhang damit zeigt sich, daß die Koeffizienten a eine wesentlich verschiedene Rolle spielen, je nachdem $s \gtrless -1$ ist [vgl. (51)]; dies entspricht ihrer verschiedenen physikalischen Bedeutung, indem Glieder mit $s < -1$ von der Wirkung von Ladungen herrühren, die sich innerhalb der Bahnen des betrachteten Elektrons befinden, während Glieder mit $s > -1$ durch Ladungen außerhalb dieser Bahnen verursacht sind. Man hat daher nach den allgemeinen Vorstellungen über den Atombau für Spektralserien im optischen Gebiet eine andere Abhängigkeit von Δn von den Quantenzahlen zu erwarten als für Spektralserien im Röntgengebiet. In der Tat gelangen wir zu Serientermen vom Ritzschen Typus

$$S = \frac{N}{\left(n + a + \frac{a}{n^2}\right)^2}$$

bzw.

$$S = \frac{N}{[n + a + a(A - \nu)]^2}; \qquad \nu = A - S$$

— und zwar dann und nur dann — wenn alle Feldkoeffizienten a_s mit Indizes $s > -1$ verschwinden. Durch Konstanthalten von n_2 und n_3 ergibt sich die Rydbergsche Größe a im Termnenner, durch H wird das speziell von Ritz herrührende Zusatzglied a/n^2 bzw. $a(A - \nu)$ eingeführt. Es zeigt sich, daß der Serienterm nach Ritz nur als eine gegenüber der Rydbergschen Form verbesserte Näherung zu betrachten ist, wobei noch weitere Potenzen von H zu berücksichtigen wären.[1]) Durch solche weitere Korrektionsglieder läßt sich ohne Zweifel der Anschluß an die Erfahrung verbessern, der auch der Ritzschen Serienformel für niedere Zahlen n manchmal fehlt.[2])

1) Analog Sommerfeld, Münchener Ber. 1916. p. 163.
2) Vgl. z. B. F. Paschen, Ann. d. Phys. 29. p. 625. 1909.

Bemerkenswert ist, daß im wesentlichen die Annahme genügt, daß das Serienelektron sich außerhalb des engeren Atomverbandes bewegt, um auf Ritzsche Serienterme zu führen. Daraus erklärt sich die allgemeine Anwendbarkeit der Ritzschen Serienformeln im optischen Gebiet, unabhängig von der Stellung eines Elementes im periodischen System und es bestätigt sich auch die übliche Vorstellung, daß die optischen Serien im Atomäußern erzeugt werden. Das Serienelektron ist aber im allgemeinen nicht als ein Valenzelektron anzusehen, vielmehr scheint das Atom bei der Serienemission in einem vom normalen abweichenden Zustande sich zu befinden.

Wir gelangen zu einer Darstellung des Termes der Hauptserien, der ersten Nebenserien und der Bergmannserien, d. h. all der Serienterme, die nach Ritz ganze Laufzahlen haben, wenn wir die Quantenzahlen entsprechend wählen. Doch bleibt auch hier die Frage nach der Halbzahligkeit in den Nennern der Terme der zweiten Nebenserien noch offen; sie scheint durch Betrachtung räumlicher Modelle und Elektronenbewegungen der Lösung nicht näher gerückt zu werden. Hat man an dieser Halbzahligkeit festzuhalten — die numerischen Vorteile legen dies nahe —, so scheint es das naheliegendste, den Term der zweiten Nebenserie einem ionisierten Atom zuzuschreiben. Man hätte dann folgende Übersicht:

Tabelle 2.

Quantenzahlen und Serienterme.

Atom	Term der	n_1	n_2	n_3	$n = n_1 + n_2 + n_3$
Neutral	H. S.	0, 1, 2 ...	0	2	2, 3, 4 ...
			1	1	
$S = \frac{N}{(n_1+n_2+n_3+\Delta n)^2}$			2	0	
		1, 2, 3 ...	0	1	
			1	0	
	1. N. S.	0, 1, 2 ...	0	3	3, 4, 5 ...
			1	2	
			2	1	
			3	0	
		1, 2, 3 ...	0	2	
			1	1	
			2	0	
		2, 3, 4 ...	0	1	
			1	0	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Atom	Term der	n_1	n_2	n_3	$n = n_1 + n_2 + n_3$
Einfach ionisiert	2. N. S.	0, 2, 4 ...	0	3	3, 5, 7 ...
			1	2	
			2	1	
$S = \frac{N}{\left(\frac{n_1+n_2+n_3}{2} + \frac{\Delta n}{2}\right)^2}$			3	0	
		1, 3, 5 ...	0	2	
			1	2	
			2	0	
		2, 4, 6 ...	0	1	
			1	0	
	H. S. oder 1. N. S.	0, 2, 4 ...	0	4	4, 6, 8 ...
			1	3	
			⋮	⋮	
			⋮	⋮	usf.

In der Tabelle sind nicht alle Kombinationen durchgeführt, sie ist aber leicht zu ergänzen. Man bemerkt, daß sich von vornherein nicht entscheiden läßt, ob ein gegebener Serienterm dem neutralen oder dem ionisierten Atom angehört. Gegen die soeben vorgebrachte Auffassung der Terme der zweiten Nebenserien scheint allerdings zu sprechen, daß man schon He einen solchen zuschreibt. Ionisiertes Helium kann aber nach dem Bohrschen Modell nur rein wasserstoffähnliche Serienterme liefern. Ist dieser Einwand richtig, so bliebe zur Erklärung wohl nur noch eine Revision der Quantenansätze.[1])

Auffällig ist die Konstanz der azimutalen Quantenzahlen n_2 und n_3; wir müssen sie fordern, um unter den gemachten Voraussetzungen die konstante Größe a zu erhalten; sie wird jedoch nicht mehr unbedingt notwendig, wenn wir auch noch eine Abhängigkeit des Atomfeldes von den Winkeln ϑ und φ zulassen. Die Größen ΔV_ϑ und ΔV_φ in Gleichung (33) sind dann noch in Rechnung zu ziehen und haben zu Δn_1 analoge Korrektionen Δn_2 und Δn_3 zur Folge. Im allgemeinen würde dies auf einen ziemlich komplizierten Atomaufbau hindeuten. Von den verschiedenen Möglichkeiten einer Verallgemeinerung in dieser Richtung soll nur eine als Beispiel angeführt werden.

Innerhalb des Modells befinde sich ein elektrischer Dipol von der Gesamtladung Null und dem Momente M. Er über-

1) Vgl. die Bemerkungen am Schluß.

lagert sich der effektiven Kernladung E, ohne sie zu ändern. Ist er in der Z-Richtung orientiert, so liefert er zum Potential den Beitrag:

$$\frac{eM}{r^2}\cos\Theta. \tag{56}$$

Wir haben also zu setzen

$$\Delta V_\Theta = eM\cos\Theta. \tag{57}$$

Über ΔV_r mögen die früheren Annahmen bestehen bleiben. Dann berechnen wir einen Serienterm

$$S = \frac{N}{(n_1 + n_2 + n_3 + \Delta n_1 + \Delta n_2)^2}, \tag{58}$$

wo zu der uns bereits bekannten Korrektionsgröße Δn_1 eine zweite hinzutritt

$$\Delta n_2 = \frac{12\pi^4 m^3 e^3 M^2}{h^4 (n_2 + n_3)^3}\left(1 - \frac{n_3^2}{(n_2 + n_3)^2}\right)^2. \tag{59}$$

Auf diese Weise läßt sich die Mannigfaltigkeit und Anpassungsfähigkeit der Formeln bedeutend erweitern. Die Schwierigkeit besteht nur in der physikalischen Interpretation der einzelnen Größen.

Eine Frage von besonderem Interesse ist die Frage nach der Struktur der Serien (Paare, Triplets). Daß diese wahrscheinlich vermöge einer Aufspaltung vielfacher Terme durch das Atomfeld zustande kommt, äußert schon Sommerfeld.[1]) Hält man daran fest, daß nur n_1 im Termennenner eine laufende Zahl sein kann, während $n_2 + n_3$ einen einmal gewählten Wert behält, so können solche Aufspaltungen aus verschiedenen Lagen (nahe) derselben Bahn des Serienelektrons gegen das Atom hervorgehen. Mit zunehmender Seriennummer würde die Vielfachheit der Aufspaltung nicht zunehmen. Ferner müßte aus dem gleichen Grunde die Anzahl der Komponenten beim Zeemaneffekt innerhalb der Serie konstant bleiben, da sie durch die Werte des Impulsmomentes des Atoms bedingt wird; letzteres ist aber bei konstanten n_2 und n_3 unveränderlich.[2]) Eine Prüfung der Formeln (51), (52), (53) ergibt jedoch, daß solche Aufspaltungen im allgemeinen zu grob werden.

1) Vgl. A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 50. p. 90. 1916.
2) Vgl. die Bemerkungen am Schluß.

Dagegen hat die Konstanz der azimutalen Quantenzahlen eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich. Sie führt zu Ergebnissen, die durch die Erfahrung bestätigt werden. Es ist jedoch noch hervorzuheben, daß die Koeffizienten a_s nicht als absolut unveränderlich zu betrachten sind, sondern daß sie die Quantenzahlen der Bahnen der konstituierenden Elektronen enthalten. Einem Wechsel solcher Quantenzahlen kann eine Änderung des Serienterms entsprechen, die in einer Art Aufspaltung desselben zur Geltung kommt. Es wäre von höchstem Interesse, wenn in gewissen Serienstrukturen oder Feinstrukturen von Linien die Rückwirkung der Röntgenbahnen im Atom auf das sichtbare Spektrum sich nachweisen ließe. Es würden sich dann direkt die Gesetzmäßigkeiten des Atominnern in den Feinheiten der Serien- und Linienstrukturen spiegeln.

Unsere Formeln (51) und (52) lassen sich auch auf das Gebiet der Röntgenspektren anwenden. Gemäß der Lage der Röntgenbahnen im Innern des Atoms sind vor allem die Feldkoeffizienten a_s für $s \geqq -1$ zur Diskussion heranzuziehen. Es sind besonders drei Eigentümlichkeiten der Röntgenterme, die Erklärung verlangen[1]): das Versagen des Kombinationsprinzipes bzw. der Unterschied zwischen Energie und Term, die scheinbare Nicht-Ganzzahligkeit der Kernladungen (Kernladungscharakteristiken), und die Nicht-Ganzzahligkeit der Termnenner. Wenden wir uns sogleich zu letzterer, so zeigt sich, daß sie durch sehr mannigfache Ursachen begründet sein kann, da jeder der Koeffizienten a_s zu einer solchen führt; jede Störung der Elektronenbahn bewirkt im allgemeinen eine Abänderung der ganzzahligen Termnenner. Die Möglichkeit, Abweichungen vom Kombinationsprinzip und die Kernlagerungscharakeristiken darzustellen, bieten die Glieder mit den Koeffizienten a_0 und a_1 in Formel (51). Wir zerlegen den dort für $(\Delta n_1)_1$ gegebenen Ausdruck in zwei Teile:

$$(\Delta n_1)_1 = \Delta n_1' + \Delta n_1'',$$

wo in $\Delta n_1''$ nur Glieder mit a_0 und a_{-1} enthalten sind.

Es ist

$$\Delta n_1'' = \frac{2\pi m}{h\sqrt{-2mH}}\left[a_{-1} - \frac{a_0 eE}{2H}\right]. \tag{60}$$

1) Vgl. A. Sommerfeld, Münchener Ber. 1916. p. 165.

Wir schreiben den Serienterm

$$S = \frac{N}{(n+\Delta n_1)^2} = \frac{N}{(n+\Delta n_1')^2}\left(1 - \frac{2\,\Delta n_1''}{n} + \ldots\right); \quad n = n_1 + n_2 + n_3$$

und können dies durch Einführung des obigen Wertes für $\Delta n_1''$ mit geringen Vernachlässigungen umformen zu

$$S = \frac{2\pi^2 m e^3}{h^3 (n+\Delta n)^2}\left(E - \frac{a_{-1}}{e}\right)^2 - \frac{a_0}{h}. \tag{61}$$

In der Tat bewirkt das Glied a_0 einen Zusatz zum Term, der das Kombinationsprinzip stören kann; es ist charakteristisch, daß es an das Vorhandensein außen gelegener Ladungen gebunden ist. Auch eine Darstellung für die Kernladungscharakteristiken haben wir gefunden. Diese erscheinen durch den Koeffizienten a_{-1} bedingt. Ein solcher tritt nur in ganz speziellen Fällen auf, wo im Zusammenhang mit dem betrachteten Elektron andere Elektronen sich bewegen, die mit diesem eine stets geometrisch ähnlich bleibende Konfiguration bilden.[1])

Im wesentlichen ergeben sich uns die Sommerfeldschen Resultate[2]) in allgemeinerer Fassung. Dadurch wird eine weitgehendere Anpassung an die Tatsachen ermöglicht. Unsere Formeln enthalten hinreichend Glieder, um jede Eigenart der Serienterme formell darzustellen. Darin dokumentiert sich die Entwicklungsfähigkeit der Bohrschen Anschauungen über Atombau und Serienemission auch auf dem Gebiete nicht wasserstoffähnlicher Serienspektren. Die konsequente Weiterführung der von Bohr gegebenen Grundlagen führt in formaler Hinsicht zu keinen Widersprüchen mit der Erfahrung, was wertvoll für die allgemeine Beurteilung der Theorie ist. Es wird im weiteren alles auf die quantitativen Prüfungen ankommen; nur solche können eine wirksame Weiterentwicklung sichern. Es ergibt sich daher als nächste wichtige Aufgabe, die zur Darstellung eines bestimmten Serientermes gewählten und durch Vergleich mit der Erfahrung zahlenmäßig ausgewerteten Feldkoeffizienten a_s bzw. die im vorigen Paragraphen ermittelte Dipolbreite $2c$ und die Dipolladungen E' und E'' modellmäßig zu deuten. Unter modellmäßiger Deutung kann aber nur eine

1) So z. B. beim Sommerfeldschen „Ellipsenverein" (Phys. Zeitschr. p. 19, 297. 1918), oder bei Modellen von der Art der p. 296 besprochenen.

2) A. Sommerfeld, Münchener Ber. 1916. p. 152.

Zurückführung auf universelle Konstante und Gesetze verstanden werden. Denn um z. B. einen bestimmten einfachen Serienterm nach Ritz darzustellen, genügen schon zwei der Koeffizienten a_s in Formel (51) und (52), z. B. a_{-2} und a_{-4} oder a_{-3} und a_{-5}; diese Koeffizienten selbst lassen sich wieder durch ganz verschiedene Elektronenanordnungen quantitativ wiedergeben, sei es durch ruhende Elektronenanordnungen oder durch Elektronenbahnen, im Raume oder in der Ebene. Stets sind aber soviele Modellparameter willkürlich zu wählen (Zahl der Elektronenringe, Radien derselben usw.), als der Serienterm empirische Konstante enthält. Der Rückschluß ist auf diese Weise nicht eindeutig; außerdem erschwert die große Zahl von Möglichkeiten die Auswahl der einzelnen Modelle bedeutend. Wegleitend ist also stets die Forderung der Zurückführung der Modellkonstanten auf universelle Konstanten.

§ 4. Vergleich mit der Erfahrung.

Aus den oben erörterten Gründen der Möglichkeit eines vieldeutigen Rückschlusses von empirisch gegebenen Größen auf die Konstanten des Modells erscheint es notwendig, die Betrachtung auf Atome von niederem Atomgewicht zu beschränken, da diese wenige Elektronen und daher wohl verhältnismäßig einfache Modelle besitzen.

Wir werden in erster Linie an Formel (I) anknüpfen

$$\Delta n = \frac{16\pi^4 m^2 e^2 E' E'' c^2}{h^4 (n_2 + n_3)^3} \left(1 - \frac{3 n_2^2}{(n_2 + n_3)^2}\right).$$

In gewissen Fällen wird es möglich sein, zur genaueren Berechnung Formel (II) bzw. (III) heranzuziehen; in dieser ist obige Formel dann als Näherungsfall enthalten. Nach Dunz gilt[1])

1. Hauptserienterme.

	$2p$	$N/2p$	$\Delta n = p$
H	27419	2^2	0
Farbe	27174	$(2 + 0{,}009)^2$	+ 0,009
He	29221	$(2 - 0{,}063)^2$	− 0,063
Li	28581	$(2 - 0{,}041)^2$	− 0,041

1) Bearbeitung unserer Kenntnisse von den Serien, Diss. Tübingen 1911; zitiert nach Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51. p. 86. 89. 1916.

2. Terme der ersten Nebenserie.

	$3d$	$N/3d$	$\Delta n = d$
H	12186,0	3^2	0
Parhe	12204,2	$(3 - 0{,}0022)^2$	$- 0{,}0022$
He	12208,0	$(3 - 0{,}0026)^2$	$- 0{,}0026$
Li	12202,5	$(3 - 0{,}0020)^2$	$- 0{,}0020$

Ein Anschluß an die Erfahrung wurde nur bei den Hauptserientermen erreicht. Bei den Termen der ersten Nebenserien gelangt man zu der richtigen Größenordnung ($- 0{,}0011$ bei Parhe, $- 0{,}0016$ bei Li); die Terme der zweiten Nebenserien lassen wir wegen der auf p. 816 erörterten Schwierigkeiten unberücksichtigt.

Die Berechnungen sind im folgenden mit den Werten durchgeführt[1])

$$N_\infty = 109737,$$
$$e = 4{,}774 \times 10^{-10}\ \text{E.S.E.},$$
$$h = 6{,}545\ \text{g cm}^2\,\text{sec}^{-1},$$
$$m = 8{,}998 \times 10^{-28}\ \text{g}.$$

a) Helium.

Dem Helium werden im neutralen Zustande zwei Elektronen zugeschrieben. Betrachten wir das eine Elektron als „Serienelektron", so ist im Modell nur noch die Bahn des andern Elektrons festzulegen. Als einfachste Möglichkeit im Sinne der Bohrschen Theorie ergibt sich für diese ein Kreis um den Atomkern als Zentrum mit bestimmter Quantenzahl n_0 und dem Radius r_0. Wir berechnen;

Tabelle 8.

Innerer Ring von Helium.

n_0	$r_0 \times 10^9$ cm	$e^2 \times 10^{13}$ cm^3
1	2,65	$- 3{,}44$
2	10,6	$- 55{,}0$

Die zu ermittelnde Größe Δn (Formel I) hängt noch von den Quantenzahlen n_2 und n_3 des Serienelektrons ab. Die verschiedenen möglichen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

1) Nach L. Flamm, Phys. Zeitschr. p. 18, 521. 1917.

Tabelle 4.

$\Delta n = p$ für Helium nach Formel (I).

n_0	n_2 \ n_3	0	1	2
1	0	—	+ 0,060	+ 0,0077
	1	− 0,030	− 0,00096	—
	2	− 0,0038	—	—
2	0	—	—	+ 0,122
	1	—	− 0,015	—
	2	− 0,061	—	—

Die den Quantenzahlen $n_0 = 1$, $n_2 = 0$, $n_3 = 2$ und $n_0 = 2$, $n_2 = 2$, $n_3 = 0$ zukommenden Werte zeigen eine augenfällige Anlehnung an die empirischen Werte. Wir vergleichen:

Tabelle 5.

p-Werte von Helium.

	n_0	n_2	n_3	$p_{ber.}$	$p_{emp.}$
Parhe	1	0	2	+ 0,0077	+ 0,009
He	2	2	0	− 0,061	− 0,063

Bestehen auch noch Abweichungen, so ist doch daran zu erinnern, daß die empirischen Daten nicht ganz sicher sind, und daß unsere Formel (I) als Näherungsformel mit einem gewissen Fehlerbereich behaftet ist.[1]) Überraschend ist sicherlich, daß man auf so einfache Weise zu beiden Hauptserientermen des Heliums geführt wird: Beim sogenannten Parhe liegen die Bahnen beider Elektronen in derselben Ebene, das innere Elektron beschreibt einen einquantigen Kreis um den Kern; bei He ist dieser Kreis zweiquantig und die Bahnen des Serienelektrons stehen nahe senkrecht zu seiner Ebene (vgl. Figg. 3 u. 4).[2])

1) Dieser mag 10—15% betragen. Aus diesem Grunde wird bei den weiter unten angeführten Modellen von Li und Na von einer Berücksichtigung der sogenannten „Wechselwirkungskorrektion" der inneren Ringe Umgang genommen.

2) Nach Epstein machen auch Dispersionsrechnungen ein Modell solcher Art bei He wahrscheinlich. Vgl. A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 53. p. 547. 1917.

Der Parhe- und der He-Hauptserienterm entspringen somit demselben Modell. Das verschiedene Vorzeichen der p

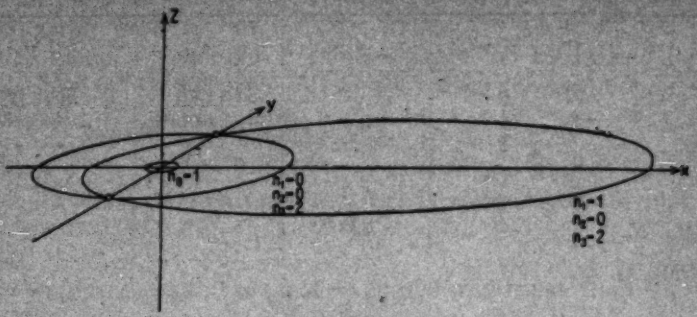


Fig. 3. Parhe.

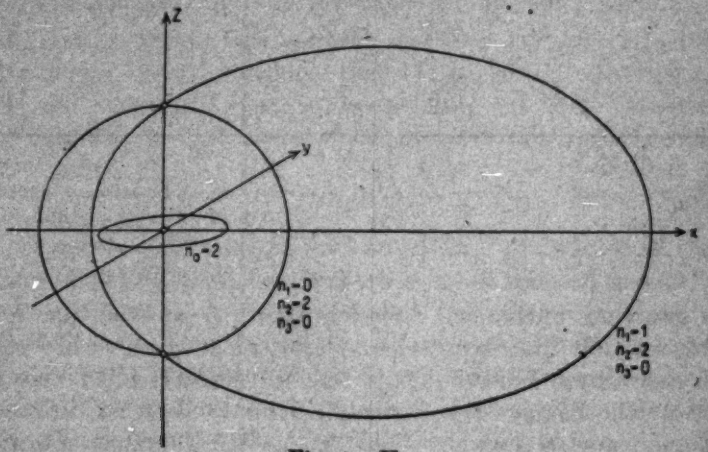


Fig. 4. He.

ergibt sich notwendig aus der verschiedenen räumlichen Lagerung der Bahnen. Es sind nach dem geschilderten Modell somit Spektralserien bei Helium zu erwarten von der Form

$$\nu = N\left[\frac{1}{(2+0{,}0077)^2} - \frac{1}{(n+0{,}0077)^2}\right],$$

$$\nu = N\left[\frac{1}{(2-0{,}061)^2} - \frac{1}{(n-0{,}061)^2}\right].$$

In der Tat sind diese Differenzserien von Koch, Stark und Liebert[1]) im elektrischen Felde gefunden worden.

1) J. Koch, Ann d. Phys. 48. p. 98. 1915; J. Stark, Ann. d. Phys. 56. p. 577. 1918; G. Liebert, Ann. d. Phys. 56. p. 610. 1918.

Die Serien von Parhe gelten als einfach, jene von He sind doppelt. Auch für die Deutung dieser Tatsache liegen Anzeichen vor. Bei Parhe ist der innere Ring einquantig und daher notwendig einfach[1]); bei He kann der zweiquantige innere Ring durch eine Ellipse gleicher Summe der Quantenzahlen und nahe gleicher Energie ersetzt werden. Diese liegt innerhalb eines Kreisringes mit den Radien

$$r_0' = r_0\left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$$

(Perihel) und

$$r_0'' = r_0\left(1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$$

(Aphel), so daß der mittlere Radius gleich dem Radius des zweiquantigen Kreises ist. Es erscheint somit nicht ausgeschlossen, daß die Dubletstruktur der He-Linien mit der Zweiquantigkeit der inneren Elektronenbahn im Zusammenhang steht.[2])

b) Lithium.

Lithium besitzt einen Kern mit drei positiven Elementarladungen; im neutralen Zustand kommen dem Atom drei Elektronen zu. Bei der Serienemission ist wiederum ein Elektron, das Serienelektron, aus dem eigentlichen Atomverband losgelöst zu denken, und es bleiben noch die Bahnen der zwei übrigen Elektronen zu bestimmen. In Anlehnung an die üblichen, z. B. häufig im Gebiet der Röntgenspektroskopie verwendeten Anschauungen, bieten sich zwei Fälle von möglichster Einfachheit.

Als erster Fall denke man sich die beiden inneren Elektronen in Bewegung auf einer Kreisbahn in diametraler Gegenüberstellung. Die Elemente dieser Bahn seien n_0 (Quantenzahl) und r_0 (Radius). Dann ergibt sich bei verschiedener Wahl der Quantenzahlen n_0, n_2 und n_3 folgende Übersicht über die zu erwartenden p-Werte:

---

1) Wegen der Konstanz von n_2 und n_3 sind die Bahnen des Serienelektrons einfach. Vgl. p. 318.

2) Vgl. die Bemerkungen p. 319.

Tabelle 6.

$\Delta n = p$ für Lithium nach Formel (I) (erstes Modell).

n_0	$r_0 \times 10^8$ cm	n_2 \ n_3	0	1	2
1	1,922	0	—	+ 0,064	+ 0,0081
		1	− 0,032	− 0,0010	—
		2	− 0,0040	—	—
2	7,70	0	—	—	+ 0,129
		1	—	− 0,016	—
		2	− 0,065	—	—

Als zweite Möglichkeit kommt der Fall in Betracht, wo die beiden inneren Elektronen sich (genähert) auf konzentrischen Kreisen bewegen. Wir ordnen diesen von innen nach außen gezählt die Quantenzahlen n_0' und n_0'' zu, und bezeichnen die entsprechenden Radien mit r_0' und r_0''.

Die Resultate sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

$\Delta n = p$ für Lithium nach Formel (I) (zweites Modell).

n_0'	n_0''	$r_0' \times 10^8$ cm	$r_0'' \times 10^8$ cm	n_2 \ n_3	0	1	2
1	1	1,763	2,645	0	—	+ 0,088	+ 0,011
				1	− 0,044	− 0,0014	—
				2	− 0,0055	—	—
1	2	1,763	10,58	0	—	—	+ 0,124
				1	—	− 0,016	—
				2	− 0,063	—	—
2	2	7,055	10,58	0	—	—	+ 0,176
				1	—	− 0,017	—
				2	− 0,088	—	—

Die beiden Modelle lassen die Wahl zwischen den Werten $p = -0{,}032$ (erstes Modell) und $p = -0{,}044$ (zweites Modell), von denen aber der zweite dem empirischen Werte $-0{,}041$ bedeutend näher kommt. Wir stellen daher zusammen

Tabelle 8.

p-Wert von Lithium.

n_0'	n_0''	n_2	n_3	$p_{ber.}$	$p_{emp.}$
1	1	1	0	− 0,044	− 0,041

Wenn Lithium eine Serie emittiert

$$\nu = N\left[\frac{1}{(2-0{,}044)^2} - \frac{1}{(n-0{,}044)^2}\right],$$

ist es demnach wahrscheinlich, daß es in diesem Zustande zwei einquantige innere Ringe besetzt, die in derselben Ebene liegen; die Bahnen des Serienelektrons stehen nahezu senkrecht darauf. Diese Serie existiert in der Tat.[1])

Die chemische Einwertigkeit kommt in diesem Modell gut zum Ausdruck.

Da nur einquantige Ringe vorkommen, vermissen wir zunächst die Möglichkeit zur Deutung der Dubletstruktur des p-Terms. Dazu ist zu bemerken, daß die Annahme zweier einquantiger konzentrischer innerer Elektronenbahnen zwar der Wirklichkeit nahe zu kommen scheint, in Einzelheiten jedoch offenbar noch zu summarisch ist, da ja die beiden Bahnen auf einander nicht unbedeutende Störungen ausüben müssen, die in eine präzisere Fassung des Quantensatzes eingehen würden. Wichtig scheint zu sein, daß dem inneren Elektronensystem als ganzem zwei Quanten zukommen. Wie ich mich überzeugte, führen einfache Annahmen über räumliche Neigung der inneren Bahnen zueinander zu keinen besseren Resultaten.

c) Einiges über die Hauptserienterme der Alkalien.

Die bei Helium und Lithium gewonnenen Ergebnisse erhalten dadurch den Stempel der Eindeutigkeit und Zwangsläufigkeit, daß die behandelten Modelle möglichst einfach sind und daß bei der Durchrechnung der verschiedenen Möglichkeiten sich weit auseinanderliegende Δn-Werte ergeben, wodurch die richtige Auswahl derselben sich ohne weiteres ergibt. Bei Atomen von höherem Atomgewicht hat man es in weitaus höherem Maße in der Hand, durch Wahl der Lage, Quantenzahl und Ladung der Elektronenbahnen sich einem vorgeschriebenen Δn-Wert zu nähern. Die numerisch gute Übereinstimmung, die man so erhalten kann, darf nicht ohne weiteres zugunsten des aufgestellten Modells ausgelegt werden. Es werden dazu weitere Proben nötig sein, insbesondere eine Prüfung der Korrektionen zweiter Ordnung (π, δ, σ). Als Beispiel möge der Hauptserienterm von Na behandelt werden.

1) Vgl. J. Stark, Ann. d. Phys. 48. p. 210. 1915.

Schreiben wir in Ritzscher Form $S = \frac{N}{\left(n + p + \frac{\pi}{n^2}\right)^2}$, so hat man nach Ritz[1]) zu setzen $p = 0{,}145$, $\pi = -0{,}116$. Von der Dubletstruktur sehen wir ab. Das positive Vorzeichen von p läßt sich so deuten, daß die Bahnen der konstituierenden Elektronen im wesentlichen in der Ebene der Bahnen des Serienelektrons liegen. Wir werden demzufolge ein konzentrisches und komplanares Ringsystem annehmen, von dem wir aber nur die beiden äußeren Ringe zu betrachten brauchen, da mit abnehmendem Radius die Wirkung der inneren Ringe nach außen rasch klein wird. Diesen Ringen schreiben wir die Quantenzahlen n_0' (innerer Ring) und n_0'' (äußerer Ring) zu und die Zahlen z_0' und z_0'' ihrer Elektronenladungen. Als plausibelste Besetzungszahlen im neutralen Atom hat man zu wählen:

Tabelle 9.

z'	z''	
1	1	Nach Analogie mit Li[2])
8	2	Nach Bohr[3])
2	8	Nach Kossel[4])

Kombiniert man dazu die einfachsten Quantenzahlen 1 und 2 für n_0', n_0'' und $n_3 (n_3 = 0)$, so ergibt sich folgende Übersicht:

Tabelle 10.

$\Delta n = p$ für Natrium nach Formel (III).

1. Ring		2. Ring				
n_0'	z_0'	n_0''	z_0''	n_3	p	π
1	1	1	1	1	+ 0,105	− 0,014
	8		2		+ 0,094	− 0,0041
	2		8		+ 0,054	—
1	1	1	1	2	+ 0,0110	—
	8		2		+ 0,0115	—
	2		8		+ 0,0069	—
1	1	2	1	2	+ 0,140	− 0,062
	8		2		+ 0,125	− 0,031
	2		8		+ 0,102	+ 0,016
2	1	2	1	2	+ 0,191	− 0,093
	8		2		+ 0,175	− 0,033
	2		8		+ 0,125	+ 0,016

1) W. Ritz, Ann. d. Phys. 12. p. 264. 1903.
2) Vgl. p. 326.
3) N. Bohr, Phil. Mag. 26. p. 476. 857. 1913.
4) Ann. d. Phys. 49. p. 229. 1916.

Für den numerischen Vergleich mit der Erfahrung kommt allein in Betracht das Modell, das analog dem von uns behandelten (zweiten) Lithiummodell ist, nur daß hier die Bahnen der beiden Elektronen zweiquantig sind und die Bahnen des Serienelektrons mit ihnen in derselben Ebene liegen. Die übrigen Elektronen ordnen sich näher dem Kern an und üben keinen merklichen Einfluß auf das Serienelektron mehr aus. Zum Vergleiche stellen wir die Resultate für Li und Na zusammen.

Tabelle 11.

p-Werte von Li und Na.

	z_0'	z_0''	n_0'	n_0''	n_2	n_3	$p_{ber.}$	$p_{emp.}$	$\pi_{ber.}$	$\pi_{emp.}$
Li . . .	1	1	1	1	1	0	−0,044	−0,041	—	—
Na . . .	1	1	2	2	0	2	+0,140	+0,145	−0,082	−0,11

Der Fehler im π-Wert ist nicht allzugroß, wenn man bedenkt, daß π der 4. Potenz der Ringradien proportional ist, und daß die Werte von e, m, h in hohen Potenzen in Formel (III) eingehen; die Berechnung ist daher sehr heikel. Auffällig ist, daß ein äußerer Achterring ein falsches Vorzeichen von π bewirkt. Das hat seinen Grund darin, daß wegen der starken Besetzung des Ringes mit Elektronen (großes z_0'') im Ausdruck für π nach Formel (III) das Glied mit a_{-3}^2 das Glied mit a_{-5} überwiegt; denn sowohl a_{-3} als a_{-5} sind als Koeffizienten in der Potenzentwicklung für das Potential des Elektronenringes seiner Ladung, also z_0'', proportional. Stark besetzte Elektronenringe führen daher zu einem direkten Widerspruch mit der Erfahrung.

Es mag noch bemerkt werden, daß die Differenzserie, die unser Modell liefert

$$\nu = N\left[\frac{1}{\left(2+p+\frac{\pi}{n^2}\right)^2} - \frac{1}{\left(n+p+\frac{\pi}{n^2}\right)^2}\right]$$

bei Na bekannt ist[1]) (sogenannte dritte Nebenserie).

Die erhaltenen Übereinstimmungen haben viel für sich. Eine große Schwierigkeit darf jedoch nicht unerwähnt bleiben.

1) Vgl. z. B. H. Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe, Braunschweig 1913, S. 138.

Bekanntlich weisen die Alkalien von Na bis Cs eine eigentümliche Konstanz des Verhältnisses π/p auf[1]), das sicher charakteristisch und für das Modell von Bedeutung ist. Bei einer im wesentlichen komplanaren Ringanordnung der konstituierenden Elektronen, wie wir sie bei Li und Na behandelt haben, ist p merklich proportional der zweiten und π merklich proportional der vierten Potenz der Ringradien. Es ist daher kaum einzusehen, wie das Verhältnis π/p konstant bleiben kann, wenn die Radien sich ändern. Sobald aber gewisse, an die Kugel sich anlehnende Raumsymmetrien vorhanden sind, läßt sich leicht zeigen, daß in Formel (II) die Glieder a_{-2}, a_{-3}, a_{-4} fallen und das Glied mit a_{-5} als erstes und wichtigstes stehen bleibt. Dann werden p und π von merklich gleicher Dimension bezüglich der Abmessungen des Modells; denn es ist

$$\Delta n = a_{-5} \frac{64\pi^6 m^3 e^3}{h^5 (n_1 + n_2)^5} \left[3H + \frac{10\pi^2 m e^4}{h^2 (n_1 + n_2)^2} \right] + \cdots$$

und da genähert

$$H = - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 (n_1 + n_2 + n_3)^2},$$

$$\frac{\pi}{p} = - 0{,}6 \times (n_2 + n_3).$$

Für $n_2 = 0$, $n_3 = 1$ oder $n_2 = 1$, $n_3 = 0$ würde man mit $- 0{,}60$ dem wahren Werte $- 0{,}75$ ziemlich nahe kommen; allein darauf ist wohl nicht großes Gewicht zu legen. Überzeugender ist das Vorzeichen, das unter allen Umständen sich einstellt, und die Tatsache, daß alle Konstanten des inneren Atomaufbaues sich merklich herausheben. Es wäre dies ein Fingerzeig dafür, daß die Modelle der Alkalien und damit wohl die Modelle aller Atome mit Ausnahme derjenigen der leichtesten Elemente, in räumlichen Anordnungen gesucht werden müssen. Damit wachsen aber nicht nur die Möglichkeiten verschiedener Modellvorstellungen, sondern insbesondere werden der Rechnung unüberwindliche Schwierigkeiten in den Weg gelegt.

Auch über den Ursprung der Doppelstruktur der Alkali-Hauptserienterme lassen sich vorläufig nur Vermutungen aufstellen. Zweifellos liegt er in der Vielfachheit gewisser Bahnen, die zu einem bestimmten Energiewert gehören, begründet. Eine eingehende Theorie der Serienstruktur scheint jedoch

1) Vgl. z. B. W. Ritz, Ann. d. Phys. 12. p. 264. 1903.

prinzipielle Schwierigkeiten überwinden zu haben. Denn wegen des engen Zusammenhanges von Serienstruktur und anomalem Zeemaneffekt (komplizierte Zerlegungen, Paschen-Backeffekt) wird sie nur in Verbindung mit einer Theorie der Zeemaneffekte der Serienlinien einer befriedigenden Lösung fähig sein. Beim Bohrschen Modell wird der Zeemaneffekt dadurch erklärt, daß im Magnetfeld, solange man nur in der Feldstärke lineare Glieder berücksichtigt, das ganze Modell in unveränderter Konfiguration nach Art eines schnell laufenden schweren Kreisels um die Richtung des Magnetfeldes als Achse präzessiert; dabei sind nur quantenhaft ausgezeichnete Lagen des Modells gegen die Feldrichtung zulässig.[1]) Diese Lagen werden durch die Bedingung vorgeschrieben, daß das Impulsmoment des Atoms in der Feldrichtung eine Komponente besitze, die ein ganzzahliges Vielfache von $h/2\pi$ ist. Dieser Weg führt aber stets und nur zu Aufspaltungen mit normalen Abständen. Man gelangt nur zu den komplizierteren, der Rungeschen Regel entsprechenden Zerlegungen, wenn man zuläßt, daß diese Komponente unter Umständen auch ein einfacher Bruchteil von $h/2\pi$ sein kann. Diese Bedingung bedeutet einen Eingriff in die Ganzzahligkeit der Quantenansätze, läßt sich aber möglicherweise im Falle entarteter Probleme rechtfertigen.[2]) Solche entartete Probleme sind aber gerade nötig zur Erklärung der Serienstruktur, weil sie für verschiedene Wahl gewisser Quantenzahlen verschieden liegende und verschieden gestaltete Bahnen (nahe) gleicher Energie geben können. In starken Magnetfeldern, wo neben Gliedern, die die Feldstärke $\mathfrak{H}$ enthalten, auch solche mit $\mathfrak{H}^2$ zu berücksichtigen sind, entfällt der Begriff der Entartung und damit auch der für diesen Fall geltende Quantenansatz: Die komplizierte Aufspaltung geht in die normale über (Paschen-Backeffekt). Inwiefern diese Auffassung sich halten läßt, muß eine genauere Durchführung derselben zeigen.

Zürich, Physikal. Institut d. Univers., Januar 1919.

---

1) Vgl. z. B. J. M. Burgers, Het Atoommodel van Rutherford-Bohr, Haarlem 1918, p. 175.

2) Vgl. z. B. K. Schwarzschild, Sitz.-Ber. Berliner Akad. 1916. p. 555.

(Eingegangen 30. Januar 1919.)

2. *Über die absolute elektrooptische Verzögerung und Beschleunigung bei der elektrischen Doppelbrechung;*

von F. Himstedt.

(Zweite Mitteilung.)

Vom Verf. mitgeteilt aus Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. 1918. Abh. 12.

Die Versuche, die absolute elektrooptische Verzögerung und Beschleunigung bei der elektrischen Doppelbrechung zu ermitteln, welche ich in den Sitzungsberichten vom Jahre 1915 mitgeteilt habe[1]), hatten ergeben, daß, wenn man eine gut isolierende Flüssigkeit mit positiver Kerrkonstante, wie Schwefelkohlenstoff oder Chlorbenzol in ein elektrisches Feld bringt, das senkrecht zu den Kraftlinien polarisierte Licht eine Verzögerung, das parallel zu den Kraftlinien polarisierte eine Beschleunigung erfährt, und daß das Größenverhältnis derselben 4 : 1 ist.

Diese Wirkung des elektrischen Feldes setzt sich zusammen aus der elektrischen Doppelbrechung und der Elektrostriktion. Die Larmor-Langevinsche Theorie ergibt für die in Wellenlängen ausgedrückte Verzögerung des senkrecht zu den Kraftlinien polarisierten Lichtes

$$(\text{I a}) \qquad v = \frac{l(n_e - n)}{\lambda} = (\tfrac{1}{3} B + K) E^2 \cdot l$$

und entsprechend für die Beschleunigung des parallel den Kraftlinien polarisierten Lichtes

$$(\text{I b}) \qquad b = \frac{l(n_e - n)}{\lambda} = (-1/3 B + K) E^2 l,$$

wo n der Brechungsexponent der Flüssigkeit ohne Feld, n_e und n_o die Brechungsexponenten der durch das Feld doppelbrechend gewordenen Flüssigkeit für den außerordentlichen und ordentlichen Strahl sind. l ist die Länge der durchstrahlten Schicht

1) F. Himstedt, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wissensch. 1915. Abh. 6.

im Felde und E die Feldstärke. B die Kerrsche Konstante und K das von der Elektrostriktion herrührende Glied sind gegeben durch die Gleichungen

$$\frac{n_e - n_o}{\lambda} = B \cdot E^2$$

und

$$\text{(II)} \qquad K = \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)(n^2 - 1)(n^2 + 2) C}{144 \pi \cdot n \cdot \lambda} \text{ [1]}$$

wo ε die Dielektrizitätskonstante, C die Kompressibilität.

Der aus den Formeln I a und I b für v/b abgeleitete Wert, für Schwefelkohlenstoff -72, für Chlorbenzol $+3{,}7$, stimmt, wie a. a. O. ausgeführt, mit dem experimentell gefundenen Werte -4 auch nicht angenähert überein. Andererseits hat Aeckerlein[2]) bei seinen Versuchen mit Nitrobenzol den Wert $v/b = -2$ gefunden, d. h. einen Wert, der aus den Formeln I sich ergeben würde, wenn man die Elektrostriktion ganz vernachlässigen könnte. Aeckerlein hat das elektrische Feld mittels elektrischer Hertzscher Schwingungen erregt und es wäre denkbar, daß bei diesen die Elektrostriktion sich nicht oder doch nur sehr unvollkommen hätte ausbilden können, worauf schon Voigt[3]) aufmerksam gemacht hat. Es schien mir deshalb geboten, die Versuche mit Nitrobenzol in einem konstanten elektrischen Felde zu wiederholen. Daß in einem solchen die Elektrostriktion bei isolierenden Flüssigkeiten eine nicht zu vernachlässigende Änderung des Brechungsexponenten hervorbringen kann, habe ich durch die Versuche an Hexan gezeigt.[4]) Wie es sich mit der Elektrostriktion bei leitenden Flüssigkeiten verhält, darüber existieren meines Wissens keine Versuche.

Bei früheren Versuchen mit Nitrobenzol war es mir wegen der verhältnismäßig guten Leitfähigkeit der Substanz nicht gelungen, mit der zur Verfügung stehenden zweiplattigen Voßschen Influenzmaschine zwischen den Platten der Kerrzelle eine genügende Potentialdifferenz zu erzielen. Mit einer großen fünfplattigen Kondensatormaschine gelang es zwar, die erforderliche

1) Vgl. l. c. p. 19. Gleichung 5.
2) G. Aeckerlein, Physik. Zeitschr. 7. p. 594. 1906.
3) W. Voigt, Physik. Zeitschr. 7. p. 811. 1906.
4) l. c. pag. 22.

Potentialdifferenz zu erzeugen, aber die Interferenzstreifen waren verhältnismäßig unruhig, so daß quantitative Messungen nicht mit der gewünschten Genauigkeit durchführbar waren. Diese gelangen aber, die Interferenzstreifen standen vollkommen ruhig, als es mir möglich war, eine Hochspannungsdynamo zu verwenden.

Der optische Teil der Versuchsanordnung war derselbe, wie bei den früheren Versuchen.[1]) Die Kerrzelle, deren Querschnitt in Fig. 1 wiedergegeben ist, war so abgeändert, daß die Metallplatten $a\ a$, zwischen denen das elektrische Feld erregt werden sollte, nicht mehr 3 mm, sondern nur 1,5 mm voneinander entfernt waren, um mit geringeren Potentialdifferenzen arbeiten zu können und um den Einfluß des Randfeldes auf die untere Flüssigkeitsschicht herabzusetzen, denn die in dieser gebildeten Interferenzstreifen bilden sozusagen die feste Normalmarke, gegen welche die durch das elektrische Feld hervorgerufene Verschiebung der oberen Interferenzstreifen gemessen werden soll. Sie dürfen deshalb durch das elektrische Feld nicht beeinflußt werden. Außerdem waren zwischen die Metallplatten zwei Quarzstückchen geklemmt, um ganz sicher zu gehen, daß die Platten nicht durch elektrische Anziehungskräfte in Bewegung geraten konnten, denn dadurch würde die Ruhe der Interferenzstreifen beeinträchtigt werden. Die elektrische Anordnung war die folgende (Fig. 2): Die Hochspannungsdynamo H war auf einen Drahtwiderstand R von $1{,}3 \cdot 10^6$ Ohm und ein Siemenssches Präzisions-Amperemeter A geschlossen, bei dem 1 Sct einer Stromstärke von 10^{-4} Amp. entspricht. Von dem Widerstande konnte von 1000 zu 1000 Ohm fortschreitend, die gewünschte Spannung abgenommen und an die Kerrzelle K

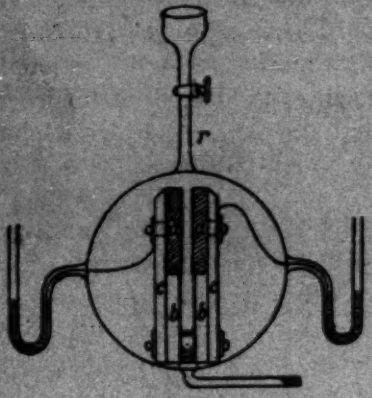


Fig. 1.

1) Vgl. Fig. 4 l. c. p. 8.

gelegt werden. Die Voltzahl wurde jeweils aus i und w berechnet. U bezeichnet einen Unterbrecher, dessen Einrichtung und Wirkungsweise aus der nachstehenden Skizze (Fig. 3) ersichtlich ist.

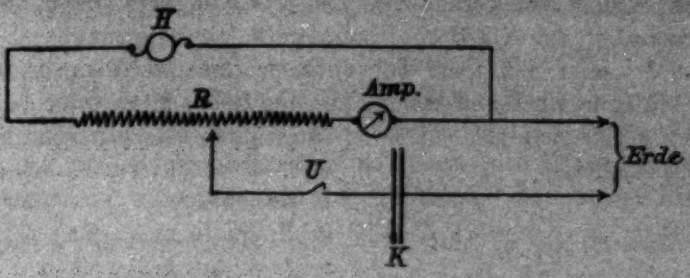


Fig. 2.

Wurde eine Spannung bei ruhendem Unterbrecher an die Zelle gelegt, so verschwanden die Streifen zwischen den Feld-

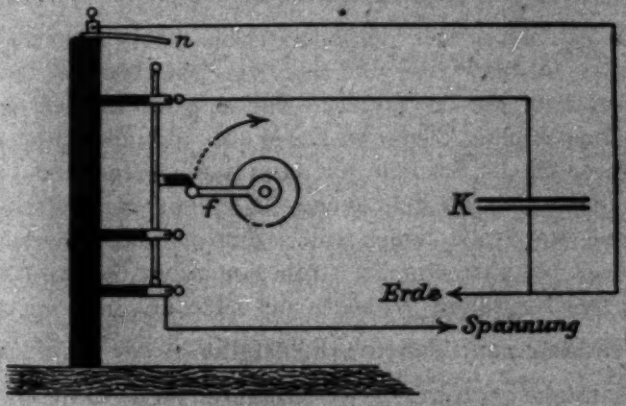


Fig. 3.

platten a meist zuerst vollständig, kamen aber nach einiger Zeit wieder zum Vorschein und stellten sich nach 10—15 Minuten vollkommen scharf und ruhig ein, so daß sie nun mit Hilfe des Kompensators genau auf die unteren Streifen, die nicht im elektrischen Felde waren, eingestellt werden konnten. Wurde nun der Unterbrecher von Hand betätigt, so sprangen die Streifen in dem Augenblick, wo der Kontakt oben bei n berührte, die Kerrzelle also mit beiden Platten an Erde gelegt wurde,

nach der einen Seite, bei dem Herunterlassen des Kontaktes, also der Anlegung des Feldes nach der entgegengesetzten Seite. Der Kontakt auf dem Widerstande R wurde nun so lange verschoben, bis das senkrecht zu den Kraftlinien polarisierte Licht einen Sprung von gerade $1\,\lambda$ oder $2\,\lambda$ ausführte, dann führte das parallel den Kraftlinien polarisierte einen Sprung von sehr nahe $^1/_2$ oder $1\,\lambda$ nach der entgegengesetzten Richtung aus.

Ganz in Übereinstimmung mit den Beobachtungen Aeckerleins ergab sich also auch bei konstantem elektrischen Felde das Verhältnis

$$\frac{v}{b} = \frac{n_a - n}{n_a - n} = \frac{2}{1}.$$

Genauer ließ sich der Zahlenwert dieses Verhältnisses noch in der Weise bestimmen, daß man zuerst die Pot.-Diff. V_a suchte, für welche $v = \frac{l(n_a - n)}{\lambda} = 1$ und dann ebenso V_b, für welche $b = \frac{l(n_a - n)}{\lambda} = -1$ [1]) war. Diese Sprünge jeweils um eine ganze Wellenlänge ließen sich besonders scharf beobachten und zwar am besten in der Weise, daß man den Unterbrecher nicht von Hand betätigte, sondern mit Hilfe des an einem kleinen Elektromotor angebrachten Exzenter f. Wurde die Zahl der Unterbrechungen in der Sekunde auf etwa fünf geregelt, so standen die Streifen, wenn das Feld genau für $1\,\lambda$ oder $2\,\lambda$ Verschiebung eingestellt war, vollkommen still. Eine geringe Änderung der Feldstärke bewirkte wie bei stroboskopischer Beobachtung ein scheinbares langsames Wandern der Streifen.

Beachtet man, daß die Feldstärke $E = \frac{V}{d}$, wo d der Plattenabstand der Kerrzelle ist, so ergeben für diese Beobachtung die Gleichungen Ia und Ib durch Division

$$\frac{2/3\,B + K}{-1/3\,B + K} = -\frac{V_b^2}{V_a^2}$$

und hierfür ergaben die Versuche den Wert $-1{,}92$, d. h. eine Zahl fast genau gleich derjenigen, welche die Larmor-Langevinsche Theorie ergibt unter der Voraussetzung, daß die Wirkung der Elektrostriktion vernachlässigt werden kann gegen die der

1) b: Sprung nach der entgegengesetzten Seite wie v.

elektrischen Doppelbrechung, also $K = 0$ gesetzt werden kann. Das ist um so überraschender, als der Wert von K nach Formel II berechnet durchaus nicht gegen B vernachlässigt werden kann. Es ist nach Lyon[1]) für $\lambda = 586\,\mu\mu$, $B = 401 \cdot 10^{-7}$ und nach Formel II berechnet sich $K = 188 \cdot 10^{-7}$, so daß sich dann für $\frac{2/3\,B+K}{-1/3\,B+K}$ ergeben würde $+9$, statt des beobachteten -2.

Allerdings ist der für K berechnete Wert in doppelter Beziehung unsicher, einmal, weil für die nicht bekannte Kompressibilität des Nitrobenzols die des Benzols in Ansatz gebracht ist und dann, weil die bei der Ableitung der Formel für K gemachte Voraussetzung, daß $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ und $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ proportional der Dichte sind, bei Nitrobenzol schwerlich streng erfüllt ist. Aber andererseits weist der Umstand, daß bei einer ganzen Reihe von Flüssigkeiten, bei denen die eben bezeichnete Unsicherheit nicht besteht, sich für das Verhältnis von B/K ein Wert ergibt, der zwischen zwei und drei liegt, daraufhin, daß auch der oben berechnete nicht sehr von dem wahren Werte abweichen kann.

Man steht also hier vor der Tatsache, daß das Experiment für $\frac{n_e-n}{n_0-n}$ einen Wert ergibt, der gut mit dem von der Larmor-Langevinschen Theorie geforderten übereinstimmt, vorausgesetzt, daß man die Elektrostriktion vernachlässigt und daß andererseits der nach der Theorie der Elektrostriktion berechnete Wert eine nicht zu vernachlässigende Größe ergibt.

Der nächstliegende Gedanke, diesen Widerspruch zu erklären, ist wohl der, daß sich bei Flüssigkeiten mit größerer Leitfähigkeit, wie sie Nitrobenzol verglichen mit Schwefelkohlenstoff tatsächlich besitzt, die Elektrostriktion nicht nur bei Benutzung elektrischer Schwingungen, sondern auch im konstanten Felde nicht ausbilden kann. Mit dieser Vorstellung stehen in Einklang die Ergebnisse der Versuche, bei denen ich Mischungen von Nitrobenzol mit gut isolierenden Substanzen, wie Benzol, Petroläther, Hexan untersucht habe. Der Zusatz einer dieser Substanzen bewirkt stets ein Anwachsen des Widerstandes und ebenso des Zahlenwertes für $\frac{n_e-n}{n_0-n}$.

1) N. Lyon, Über d. Dispersion d. elektr. Doppelbrechung, Freiburger Dissertation 1914.

Während reines Nitrobenzol für dies Verhältnis den Wert — 1,92 ergeben hatte, ergab Nitrobenzol mit 5 Proz. Hexan den Wert — 2,15. Bei Zusatz von 30 Proz. Hexan ergab sich — 3,5, und eine Mischung von 90 Teilen Hexan mit 10 Teilen Nitrobenzol ergab — 3,8, und Hexan mit einem Zusatz von 2—3 Proz. Nitrobenzol eine Mischung, die gut isolierte, verhielt sich genau wie Schwefelkohlenstoff, d. h. sie ergab den Wert — 4 [1]), wobei zu beachten ist, daß die elektrische Doppelbrechung des Hexans nahezu Null ist.

Nicht unerwähnt darf ich aber lassen, daß eine andere Beobachtung, die ich Gelegenheit hatte, bei den eben beschriebenen Versuchen zu machen, gegen die Annahme zu sprechen scheint, daß bei Nitrobenzol sich die Elektrostriktion nicht ausbilden könne. Die Kerrzelle (Fig. 1) wurde stets so weit gefüllt, daß die Flüssigkeit 1—2 cm hoch in dem Rohre r stand und man konnte nun ohne jede Schwierigkeit sehen, daß nicht nur bei den isolierenden Flüssigkeiten, sondern ebenso bei Nitrobenzol eine Bewegung des Flüssigkeitsmeniskus, also eine Volumänderung der Flüssigkeit auftrat in dem Moment, wo das elektrische Feld zwischen den Platten $a\,a$ erregt oder abgenommen wurde. Benutzte man den oben beschriebenen Unterbrecher, so sah man die Flüssigkeit genau in dem Takte des Unterbrechers auf- und abwärts gehen, wie es die Erscheinung der Elektrostriktion verlangen würde.

Daß Hexan hier nur die Rolle eines die Isolation verbessernden Stoffes spielte, wurde durch Mischen von Hexan mit Schwefelkohlenstoff festgestellt. Ein Hinzufügen von Hexan zu Schwefelkohlenstoff änderte an dem Werte von $\frac{n_e - n}{n_0 - n}$ nichts. Es wurden Mischungen, die bis zu 30 Proz. Hexan enthielten, untersucht, stets ergab sich derselbe Wert, wie für reinen Schwefelkohlenstoff, nämlich — 4. Es würde das heißen, Schwefelkohlenstoff ist schon für sich ein so guter Isolator, daß die Elektrostriktion zur Wirkung kommt.

1) Nicht unerwähnt möchte ich lassen, daß die Mischungen, welche bis 10 Proz. Hexan enthielten, mit der Hochspannungsmaschine untersucht werden konnten und sehr sichere Ablesungen ermöglichten. Von 20 Proz. an mußte, um die erforderlichen höheren Spannungen zu erhalten, die Elektrisiermaschine benutzt werden, und die Messungen von 30 Proz. bis 95 Proz. sind nicht mit der gleichen Genauigkeit ausführbar

In der ersten Arbeit über elektrische Doppelbrechung habe ich am Schlusse [1]) schon darauf hingewiesen, daß die dort mitgeteilten Beobachtungen an weniger gut isolierenden Gemischen sich unschwer mit der Larmor-Langevinschen Theorie in Einklang bringen lassen würden, wenn man annehmen dürfte, daß durch das Anlegen des elektrischen Feldes außer der elektrischen Doppelbrechung und der Elektrostriktion noch eine dritte Wirkung hervorgebracht würde, welche einen der Elektrostriktion entgegengesetzten Einfluß auf den Brechungsexponenten ausübt und ich habe damals schon darauf hingewiesen, daß die Stromwärme einen solchen Einfluß ausüben kann, bzw. muß. Beim Nitrobenzol überwiegt wegen seiner sehr großen Kerrkonstante die elektrische Doppelbrechung derart, daß es schwer ist, über die Nebenerscheinungen aus den Versuchen etwas zu erfahren. Ich habe deshalb Mischungen von Hexan und Äthylalkohol und von Schwefelkohlenstoff mit Äthylalkohol untersucht.

Äthylalkohol allein leitet, selbst wenn er mit aller Sorgfalt soweit als möglich wasserfrei gemacht ist, bei dem großen Querschnitt der Kerrzelle und dem geringen Abstand der Platten voneinander, so gut, daß es mir nicht gelungen ist, ein ruhiges Interferenzstreifensystem zu erhalten. Erst bei einem Gemisch von 67 Teilen Hexan mit 33 Teilen Äthylalkohol gelang es, ruhige Interferenzstreifen nach Anlegen einer Spannung von 2000 bis zu 4000 Volt an die Platten der Kerrzelle zu erhalten. Die Beobachtungen erfolgten nun in folgender Weise: Die Platten der Zelle wurden an Spannung gelegt. Die Interferenzstreifen gerieten in lebhafte Bewegung, verschwanden meist vollständig, erschienen aber nach 10—15 Minuten wieder und verblieben dann in Ruhe, abgesehen von einem ganz langsamen Wandern in dem Sinne, wie es eine Erwärmung der Flüssigkeit verlangt. Diese Erwärmung ließ sich auch daran erkennen, daß in dem Ansatzrohre r der Zelle ein ganz allmähliges Ansteigen des Flüssigkeitsmeniskus nach längerer Zeit festgestellt werden konnte. Wurde die Spannung *abgenommen*, so beobachtete man ein Springen *beider* Streifensysteme in dem Sinne einer Verzögerung, sowohl des parallel

1) l. c. p. 27.

wie des senkrecht zum Felde polarisierten Lichtstrahles. Die Streifen fingen, nachdem das Feld abgenommen war, sofort wieder an hin- und herzuschwanken und verschwanden allmählig wieder. Es war also nicht möglich, mit einer einzelnen Ladung oder Entladung der Platten zu beobachten. Wurde aber der Unterbrecher benutzt in der Weise, daß die Platten dauernd an Spannung lagen, und nur einen Moment geerdet wurden, so konnte man deutlich erkennen, daß beide Streifensysteme, das des parallel, wie das des senkrecht zum Felde polarisierten Lichtstrahles stets *nach derselben Seite* und zwar *gleich viel* sprangen, beim Anlegen des Feldes im Sinne einer Beschleunigung, beim Abnehmen in entgegengesetzter Richtung. Wiederholt angestellte Versuche mit Mischungen von 10 bis 30 Proz. Alkohol und mit verschiedenen Spannungen ergaben qualitativ stets die gleichen Resultate. Genauere quantitative Versuche auszuführen ist mir nicht gelungen, doch konnte angenähert festgestellt werden, daß der Sprung proportional dem Quadrat der Feldstärke war.

Bei diesen Versuchen hatte ich öfter den Eindruck, als erfolge der Sprung der Interferenzstreifen nicht absolut momentan beim Anlegen, bzw. Abnehmen der Spannung, sondern es dauere eine gewisse, wenn auch nur kurze Zeit, Bruchteile einer Sekunde, bis der Streifen sich definitiv eingestellt hatte, doch habe ich auch das nicht quantitativ verfolgen können, da es mir nur bei der angegebenen Versuchsanordnung gelungen ist, brauchbare Streifen zu erhalten.

Ich erkläre mir diese Erscheinung aus der Stromwärme. Wird die Spannung bei Beginn der Versuche das erstemal angelegt, so stellt sich allmählig ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem die produzierte Wärme durch die Diffusionserscheinungen und durch Leitung in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilt, bzw. weggeschafft wird. Eine kurze Unterbrechung des Stromes bedingt eine lokale Störung in den von den Stromlinien durchzogenen Flüssigkeitsteilen, nicht aber in der weiteren Umgebung und so beobachtet man einen Sprung nur bei den im Felde befindlichen Streifen. Dauert die Unterbrechung längere Zeit, so dehnt sich die Störung allmählich auf die ganze Flüssigkeit aus. Die durch die Wärmewirkung hervorgerufenen Sprünge der Interferenzstreifen waren bei

diesen Mischungen so groß, daß ihnen gegenüber die durch die verhältnismäßig geringen Feldstärken hervorgebrachten Wirkungen der elektrischen Doppelbrechung und der Elektrostriktion zu vernachlässigen waren, so daß tatsächlich nur die Wirkung der Erwärmung beobachtet werden konnte, die bei beiden Lichtstrahlen, sowohl dem senkrecht, als dem parallel den Kraftlinien polarisierten in dem gleichen Sinne — Beschleunigung — wirken muß. Wurde dagegen mit Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Alkohol gearbeitet, die nur 2 bis höchstens 4 Proz. Alkohol enthielten, so war deutlich zu erkennen, daß das Resultat einer Übereinanderlagerung des eben geschilderten Effektes und der elektrischen Doppelbrechung und der Elektrostriktion entsprach. Zwar sprangen auch jetzt noch beide Streifensysteme in derselben Richtung, aber nicht mehr gleich viel. Der Sprung war deutlich erkennbar kleiner für die senkrecht zu den Kraftlinien des Feldes polarisierten Strahlen, bei denen der durch die Wärme erzeugten Beschleunigung die von der elektrischen Doppelbrechung und der Elektrostriktion herrührende Verzögerung entgegenwirkt, während bei den parallel den Kraftlinien polarisierten Strahlen Wärme und elektrische Doppelbrechung im gleichen Sinne wirken.

Von Interesse scheint mir nun darauf hinzuweisen, daß ein derartiger Effekt der Wärme bei den besser isolierenden Flüssigkeiten wie Schwefelkohlenstoff zwar nur in wesentlich geringerer, aber immerhin vielleicht doch in einer gegenüber der Wirkung der Elektrostriktion nicht ganz zu vernachlässigender Größe vorhanden sein kann.

Hieraus würde sich vielleicht erklären lassen, daß ich bei den Messungen an Hexan[1]) für die Größe der Elektrostriktion Werte gefunden habe, die nur etwa $^2/_3$ bis $^3/_4$ des berechneten Wertes ausmachten.

Jedenfalls lassen die Versuche, glaube ich, klar erkennen, daß eine Entscheidung über die Größe des Verhältnisses der absoluten Verzögerung und Beschleunigung bei der elektrischen Doppelbrechung nur durch Versuche mit sehr gut isolierenden Flüssigkeiten sich wird herbeiführen lassen, bei denen der

1) l. c. p. 22.

Einfluß der erwähnten unkontrollierbaren Wärmewirkung auf ein Minimum herabgesetzt ist. Weiter wird eine Entscheidung der Frage nur dann möglich sein, wenn es gelingt, die Größe der Elektrostriktion durch besondere Versuche quantitativ zu bestimmen.

Ich habe solche Messungen schon im Jahre 1915 begonnen, habe sie aber infolge von Material- und Apparatemangel beiseite stellen müssen und habe deshalb geglaubt, vorläufig wenigstens die vorstehenden Beobachtungen bekannt geben zu sollen.

Der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft habe ich zu danken für die Bewilligung der Mittel zur Beschaffung der großen Kondensatormaschine.

Freiburg i. B., Juni 1918.

(Eingegangen 26. April 1919.)

3. *Magnetische Messungen an Eisen-Vanadium-Legierungen mit Hilfe eines hochempfindlichen astatischen Torsionsmagnetometers*[1]; *von Reinhold Dieterle.*

I. Apparatur.

1. Einleitung.

Die durch eine Spule bewirkte Magnetiesierung eines zu untersuchenden Körpers mißt man bei der magnetometrischen Methode bekanntlich an der Ablenkung einer kleinen, leicht beweglich aufgehängten Magnetnadel. Die Wirkung der Spule selbst auf das Magnetometer wird kompensiert durch das Feld von einer oder mehreren Hilfsspulen. Der Probekörper hat hierbei die Gestalt eines Drahtes oder eines langgestreckten Ellipsoids oder zylindrischen Stabes und wird ausschließlich in zwei besonderen Lagen untersucht, nämlich senkrecht und parallel zum magnetischen Meridian, die man die erste und zweite Gaußsche Hauptlage nennt. Die erstere wird vorgezogen, weil hier die ablenkende Kraft doppelt so groß ist, wie im zweiten Falle; ferner wird eine störende Magnetisierung durch das Erdfeld vermieden. Die magnetometrische Messungsmethode ist noch in den letzten Jahren in sehr exakter und vielseitiger Weise vervollkommnet worden.[2])

Doch haben elektromagnetische Störungen durch elektrische Zentralen und Straßenbahnen diese Methode in ihrer Verwendbarkeit für feinere Messungen an vielen Orten sehr beschränkt oder gar unbrauchbar gemacht. Jede andere Methode zur exakten Untersuchung ferromagnetischen Materials besitzt aber für gewisse Zwecke solche Nachteile, daß das Magnetometer nicht vermißt werden kann. Es gelang lange Zeit nicht, obigen Mängeln abzuhelfen, da über den Verlauf der vagabundierenden Ströme und über eventuelle Weiterleitung derselben in

1) Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Robert Bosch-Stiftung ausgeführt.

2) J. G. Gray u. A. D. Roß, Ann. d. Phys. 33. p. 1413. 1910.

Gas-, Wasser-, Heizungs- und elektrischen Leitungen oder in Eisenträgern bis jetzt kaum etwas Genaueres ausgesagt werden kann. Wenn jedoch diese Störungen am Versuchsort in einer Höhe von etwa 1—2 m gleichförmig verlaufen, dann ist es möglich, durch Anwendung eines astatischen Magnetsystems Messungen auszuführen. Hierbei läßt man das ablenkende Feld in der Hauptsache nur auf einen Magneten wirken, der andere in obigem Abstand befestigte dient nur dazu, die Störungen unwirksam zu machen. Derartige störungsfreie Torsionsmagnetometer sind meines Wissens bis jetzt drei konstruiert worden, zwei von F. Kohlrausch und L. Holborn[1]), und eines dem ersten der beiden sehr ähnliches, für das Marburger Physikalische Institut.[2]) Ferner hat E. Haupt[3]) ein empfindliches, für manche technischen Zwecke sehr brauchbares, störungsfreies Instrument angegeben, da es aber aus verschiedenen Gründen für absolute Messungen ungeeignet und außerdem ganz anders konstruiert ist wie die obigen, so kommt dasselbe hier nicht weiter in Betracht.

Da nun das Stuttgarter Physikalische Institut beträchtlichen elektromagnetischen Störungen ausgesetzt ist, die durch reichlich vorhandene Leitungen in ihrer Wirkung begünstigt werden, so konnte hier für magnetische Messungen nur ein astatisches Magnetometer in Betracht kommen. Wie dasselbe zu bauen und inwieweit es brauchbar sein würde, war Sache des Versuchs.

2. Das neue störungsfreie Torsionsmagnetometer.

Da sich das störungsfreie Torsionsmagnetometer seit Jahren in der Reichsanstalt bewährt hat, so kann also bei elektromagnetischen Störungen, die am Versuchsort in etwa $1^1/_2$ m Höhe gleichförmig verlaufen, die magnetometrische Methode weiterhin verwendet werden. Doch haben die bis jetzt gebauten Instrumente auch manche Nachteile. Sie besitzen 60 mm lange und 7 mm dicke zylindrische Magnete, daher ist die Korrektion

1) F. Kohlrausch u. L. Holborn, Ann. d. Phys. 10. p. 287. 1903 und 13. p. 1054. 1904.

2) A. Semm, Inaug.-Diss. Marburg 1915. I. A.

3) E. Haupt, Elektrotechn. Zeitschr. 28. p. 1069. 1907 und H. Jordan, Verh. d. D. Phys. Ges. 11. p. 216. 1909.

wegen der Länge der Magnete groß. Kleinere Magnete erwiesen sich aber bei dieser Konstruktion als zu schwach, wie Versuche beim Marburger Magnetometer zeigten. Dann verursacht ihre Herstellung ziemlich viel Arbeit und Kosten, auch gelingt es nur mit besonderen Vorrichtungen, die starre Verbindung der zwei Magnetstäbe ganz gerade zu machen und dieselben senkrecht unter den Aufhängepunkt zu bringen. Dies ist aber absolut notwendig, weil der untere als Hauptstab verwendet wird. Außerdem ist das erste dieser Instrumente an der Zimmerdecke festgemacht, also nicht transportabel. Deshalb wurde ein zweites tragbares Instrument gebaut, das an verschiedenen Orten Berlins auch verschiedene Brauchbarkeit zeigte.[1]) Dieses Instrument hat auch den Vorzug, daß der obere Magnet als Hauptstab benutzt wird.

Nun hat aber H. du Bois[2]) mehrfach darauf hingewiesen, daß es besser wäre, möglichst kleine Magnete und Luftdämpfung zu verwenden. Ferner empfiehlt sich ein leichteres und einfacher gebautes Gehänge, damit an Stelle der Aufhängedrähte Quarzfäden benutzt werden können, wodurch größere Empfindlichkeit erreicht wird. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. K. R. von Koch unternahm ich es, von diesen Gesichtspunkten aus die Konstruktion eines neuen Magnetometers zu versuchen.

Ich hielt es für zweckmäßig, mir zuerst ein Magnetometergestell zu bauen, das Versuche über die Wahl des Materials für die starre Verbindung und die Größe und den Abstand der Magnetnadeln zuließ. Dasselbe mußte also die bequeme Untersuchung von Gehängen bis mindestens 150 cm Länge gestatten.

Das Gestell (Fig. 1) fertigte ich aus Holzleisten von den Querschnitten 3 × 3 cm und 3 × 1 cm, die mit Messingschrauben zusammengehalten werden. Das Gerüst besteht aus zwei Leisten *A* von 180 cm Länge, die einen Abstand von 3 cm besitzen (etwas mehr wäre besser gewesen) und fest miteinander verbunden sind. Der Hohlraum zwischen ihnen wird auf beiden Seiten mittels Glasplatten (40 × 7,5 × 0,5 cm) abgeschlossen, die mit geschliffenen Schmalseiten aufeinander passen und durch fest-

1) F. Henning, Ann. d. Phys. 15. p. 827. 1904.
2) H. du Bois, Ann. d. Phys. 9. p. 942. 1902 und 11. p. 611. 1903.

schraubbare Schienen B (3 × 1 cm) angepreßt werden. Deren Lockerung gestattet die Herausnahme einer oder mehrerer dieser Glasplatten. Am oberen Ende ist das Gerüst durch ein Holzbrett C mit aufgeschraubtem großem Torsionskopf D abgeschlossen, welcher durch ein Schraubengewinde die Verstellung des Gehänges in der Vertikalen gestattet. Das untere Ende des Gerüstes ist an einem Fuß E befestigt, an dessen 50 bzw. 60 cm langen Hauptleisten die schief aufwärts führenden Versteifungen F festgemacht sind, deren Länge so gewählt wurde, daß die Abnahme der Glasplatten nicht behindert wird. So besitzt das Gestell auch die nötige Stabilität. Das Ganze ruht auf drei Stellschrauben G aus Messing, deren Plätze so gewählt wurden, daß das Gestell auch auf die im Institut vorhandenen 40 × 40 cm großen Steinkonsole gestellt werden kann. Am oberen Teil wurde bei H noch eine Arretierungsvorrichtung angebracht, die zugleich die Auswechslung der Gehänge gestattete. Das Gestell entsprach den daran geknüpften Erwartungen.

Versuchsgestell.
Fig. 1.

Die zu verwendenden Magnetsysteme sollen bei geringem Gewicht großes magnetisches Moment besitzen. Als Material für dieselben benutzte ich Uhrfederstahl von den Querschnitten 0,2 × 1,0 mm bis 0,3 × 3,0 mm. Da die Größe und Konstanz des magnetischen Moments sehr von einem genügend großen Verhältnis von Länge zum Querschnitt abhängt[1]), so wurde als Magnetlänge 20 mm gewählt. Die Stahlfedern richtete ich unter Erwärmen gerade, härtete sie und brach sie dann in Stückchen von gewünschter Länge ab. Aus ihnen stellte ich eine Anzahl Systeme zusammen, indem ich verschieden viele Nadeln parallel und in gleichen Abständen voneinander mit

1) J. Klemencic, Wien. Ber. 108. p. 491 und 989. 1899 und 109. p. 242. 1900; Ann. d. Phys. 4. p. 319. 1901 und 6. 186. 1901.

Schellack auf eine dünne Glimmerscheibe aufklebte, bei einigen wurde die Rückseite entsprechend beklebt. Von jeder Art fertigte ich vier solcher Systeme. Diese magnetisierte ich zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten unter mehrmaligem Wechseln der Stromrichtung. Dann wurden sie einige Wochen gelagert. Das sonst übliche Anlassen kommt nach den Angaben von W. W. Coblentz[1]) bei kleinen Systemen wenig in Betracht. Bei der Prüfung auf ihre Brauchbarkeit zeigte sich, daß die leichteren Systeme mit den Magneten von kleinem Querschnitt am geeignetsten sind. Doch waren die Unterschiede bei gleicher Magnetlänge nicht groß, was für sehr kleine Systeme F. Paschen[2]) erstmals angegeben hat.

Nun handelte es sich darum, das Material, die Länge und Stärke der starren, möglichst leichten Verbindung der Magnetsysteme auszuwählen. Hierbei war mir die durch den Krieg bedingte Schwierigkeit oder gar Unmöglichkeit der Materialbeschaffung sehr hinderlich, der ganze praktische Teil der Arbeit hatte unter diesem Übel zu leiden, dessen Behebung öfters auch mit großem Zeitverlust verbunden war.

Zuerst probierte ich Aluminiumdraht von 1 mm Durchmesser. Derselbe wurde vertikal eingeklemmt, elektrisch erwärmt und durch angehängte Gewichte gerade gerichtet, was ganz gut gelang. Hierauf brachte ich zwei Magnetsysteme leicht dreh- und verschiebbar am oberen Ende des Drahtes auf beiden Seiten desselben an, die beiden andern wurden unten festgeklebt, so daß also die zwei Doppelsysteme gegeneinander verdreht und verschoben werden konnten, was zur Feststellung des richtigen Abstandes derselben und zur Astasierung notwendig ist.[3]) Einen Galvanometerspiegel von 1 cm Durchmesser befestigte ich leicht abnehmbar am unteren Drahtende, da ich das Gestell auf eine Steinsäule stellen wollte, wobei also das untere als Hauptsystem dient, auf welches das zu messende magnetische Feld einwirken soll. Bei diesen Arbeiten ließ sich eine Verbiegung des $1^1/_2$ m langen weichen Drahtes gewöhnlich nicht vermeiden. Auch wenn die Magnete zuerst befestigt und dann

1) W. W. Coblentz, Bull. Bur. of Stand. 4. p. 428. 1907/08.

2) F. Paschen, Zeitschr. f. Instr.-K. 13. p. 15. 1893; Wied. Ann. 48. p. 281. 1893.

3) F. Kohlrausch u. L. Holborn, Ann. d. Phys. 10. p. 290. 1903.

der Draht gerade gerichtet wurde, so war er es doch nicht mehr ganz, bis er im Gestell an einem der aus Quarzglas selbst gezogenen Quarzfäden hing. Deshalb benutzte ich das obere als Hauptsystem, da geringe Differenzen in der Zentrierung nur bei dem Hilfssystem nicht in Betracht kommen. Damit konnte das Gestell auf den Boden gestellt werden.

Zu Messungen war diese Anordnung noch nicht geeignet, denn das System wurde durch die Maschinen und Stromleitungen des Instituts manchmal um mehrere Skalenteile abgelenkt und hing selten ganz ruhig, ein Übel, das hier bei fast allen Präzisionsmessungen auftritt.[1]) Die Störungen durch die nächsten in etwa 100 m Entfernung steil aufwärts fahrenden Straßenbahnwagen, für die dort zudem eine Haltestelle ist, waren noch bemerkbar, jedenfalls wird ihr Einfluß durch die vielen Metallmassen im Institut begünstigt. Während ich die Institutsstörungen vermeiden konnte, wenn ich die Abend- und Nachtstunden zu Messungen benutzte, konnten die Straßenbahnstörungen nur durch Verringerung des Nadelabstandes unschädlich gemacht werden.

Für die neue Anordnung zog ich den 1 mm starken Aluminiumdraht auf 0,4 mm aus, ferner probierte ich ebenso dicken, blanken Kupferdraht. (Auf den von anderer Seite verwendeten Eisen- oder Stahldraht verzichtete ich wegen seiner Magnetisierbarkeit). Beide behandelte ich in der oben beschriebenen Weise, dabei erwies sich der Kupferdraht als geeigneter. Mit ihm fertigte ich ein etwa 120 cm langes Gehänge, dieses war auch störungsfreier, doch genügte mir seine Empfindlichkeit noch nicht.

Nun baute ich ein in allen Teilen wesentlich leichteres Gehänge. Für die Magnetchen wurde Uhrfederstahl vom Querschnitt $0{,}15 \times 0{,}3$ mm gewählt, gestreckt, gehärtet und in Stücke von 8,8 mm Länge gebrochen. Dann wurden von den ca. 100 Nadeln die besten ausgewählt, je acht parallel und in gleichen Abständen, mit Schellack auf ein Glimmerscheibchen aufgeklebt und je einen Tag zwischen die Pole zweier starker Stahlmagnete gelegt. Nach mehrwöchigem Lagern wurden die Magnetsysteme auf ihre Stärke untersucht und die zwei besten

1) K. R. v. Koch, Phys. Zeitschr. 12. p. 822. 1911.

ausgewählt, die sich bei geringer Verdrehung gegeneinander als astatisch erwiesen.

Als starre Verbindung der zwei Magnetsysteme probierte ich diesmal ein elastisch biegsames Material, das ein bequemeres Arbeiten als die weichen Metalldrähte zuließ, nämlich 0,2 bis 0,5 mm feine und 100—120 cm lange Glasstäbchen. Das schließlich benutzte ist 107 cm lang und 0,35 mm stark. Dieses Stäbchen klebte ich an ein schmales Aluminiumplättchen, an dieses das eine System, das als Hauptsystem dient, und brachte hier auch den Spiegel an, das Plättchen hängt mit einer feinen Zunge in dem Loch eines Aluminiumscheibchens, an das der am Torsionskopf hängende 17 cm lange Quarzfaden angeklebt ist. Dieses Scheibchen gestattet die bequeme Abnahme und Vergleichung der Gehänge unter Benutzung eines und desselben Aufhängefadens; es dient zugleich zur Arretierung, die durch eine vertikal bewegliche Messinggabel von geeigneter Form bewirkt wird.

Das störungsfreie Torsionsmagnetometer.

Fig. 2.

Das Gehänge befindet sich in einem Messinggehäuse, das Herr Sammlungsverwalter Klopfer meinen Wünschen entsprechend in der Institutswerkstatt herstellen ließ. Dabei wurde auf leichte Zerlegbarkeit Wert gelegt. Fig. 2 zeigt das Gehäuse mit einem Versuchsgehänge. Auf einer 120 cm hohen Steinsäule ist das schwere mit 3 Stellschrauben versehene Stativ *A* aufgestellt, dessen Arm *B* vertikal verschiebbar ist. Auf *B* ist das Gehäuse *C* aufgeschraubt, das zur Aufnahme des oberen Systems, des Spiegels, der Arretierung, des Dämpfers (Glimmerscheibe) und der Aufhängevorrichtung dient. Der mit einem Fenster versehene Gehäusemantel *J* ist der Einsicht wegen abgenommen. An dieses Gehäuse ist oben die Glasröhre *D* mittels einer Fassung angeschraubt, die den Torsionskopf *E* mit verstellbarem Stift *F* trägt, an dem der Aufhänge-

faden festgemacht ist. Nach unten ist die Glasröhre *G* angeschraubt, die das Glasstäbchen umschließt. An diese ist eine weitere Röhre *H* mit Bajonettverschluß angesetzt, die das untere System und eine zweite Glimmerscheibe als Dämpfer umschließt; ihre Länge beträgt mit Rücksicht auf die verschiedene Länge der Glasstäbchen 20 cm. Hier und am Gehäuse oben sind bei Aufnahme der Photographie noch nicht vorhandene Thermometer angebracht, welche die Temperaturdifferenz (nur 0,3 °) der Systeme, deren Abstand 105,4 cm beträgt, abzulesen gestatten.

Dieses System besitzt eine Schwingungsdauer von 10 Sekunden, sein Dämpfungsverhältnis ist 5,2, also das logarithmische Dekrement 0,72. Bei einem Skalenabstand von 2 m kommt das Instrument bei 500 mm Ausschlag nach etwa 35 Sekunden zur Ruhe. Durch Verwendung größerer, ev. auswechselbarer Dämpferflügel läßt sich diese Zeit und das Dämpfungsverhältnis auch nach Belieben noch günstiger wählen oder bequem variieren.

Damit ich nun den Einfluß der Straßenbahn allein feststellen konnte, ließ ich einen großen Schalltrichter bauen, der an einem in Hinblick auf das Straßenbahngeräusch günstig gelegenen Fenster angebracht wurde und in ein Mikrophon endet. Mittels eines Kopfhörtelephons konnte ich die Straßenbahn schon auf einige 100 m hören und mich davon überzeugen, daß bei geeigneter Verstellung der Magnetsysteme gegeneinander und einem Skalenabstand von etwa 2 m das Magnetometer von der Straßenbahn praktisch unabhängig ist. Auf die zahlreichen mechanischen und elektromagnetischen Störungen, die vom Institut herrühren, reagiert es aber noch, weshalb genaue Messungen nur abends und nachts vorgenommen werden können. Die Ruhelage des Nullpunkts des Instruments ist gut, ein ev. geringes Wandern im Laufe eines Abends kann leicht festgestellt und in Rechnung gezogen werden. Auf jeden Fall besitzt das Instrument die äußerste Grenze der Empfindlichkeit eines astatischen Torsionsmagnetometers, die im Stuttgarter Physikalischen Institut erreichbar ist. Es sei daher gestattet, noch einmal kurz im Zusammenhang die Konstruktion eines solchen Instrumentes anzugeben.

Zur Herstellung der Magnetsysteme verwendet man Uhr-

federstahl von sehr kleinem Querschnitt, richtet ihn gerade, härtet ihn, bricht gleich lange Stückchen von höchstens 1 cm Länge ab, klebt die besten gleichmäßig auf mehrere Glimmerplättchen, magnetisiert sie, läßt sie einige Wochen liegen und wählt dann 2 gleich starke aus. Man kann aber auch zuerst magnetisieren und anlassen, und zuletzt die Magnetchen aufkleben.[1]) Als starre Verbindung nimmt man bei langen Gehängen vielleicht dünnen Kupferdraht, bei kürzeren besser gerade Glasstäbchen. Das Gehänge sollte vom Quarzfaden leicht abnehmbar sein, damit bequemes Auswechseln möglich ist. Das völlig eisenfreie Gehäuse besteht aus einem Torsionskopf mit Glasröhre für den Quarzfaden, dann kommt ein Kasten mit Fenster, welcher Aufhängevorrichtung, Hauptsystem, Spiegel, Dämpfung und Arretierung enthält, und auf dem Arm eines verstellbaren Stativs sitzt; unten ist eine Glasröhre als Schutz für die Verbindungsstange angeschraubt, die durch eine abnehmbare kurze aber weitere Glasröhre mit Boden zur Aufnahme des Hilfssystems und des zweiten Dämpfers abgeschlossen ist.

3. Konstante des Magnetometers.

Die Theorie des störungsfreien Torsionsmagnetometers haben F. Kohlrausch und L. Holborn angegeben.[2]) Für den kleinen Ausschlag α, den ein ablenkendes Feld $\mathfrak{F}$ am Magnetometer hervorbringt, gilt die Formel

$$\mathfrak{F} = C \cdot \alpha.$$

Diese Konstante C des Magnetometers ist das Verhältnis der Direktionskraft des Aufhängefadens zum magnetischen Moment des Hauptsystems. Sie wird am besten empirisch bestimmt durch den Ausschlag, den ein bekanntes magnetisches Feld erzeugt. Dieses kann von einer stromdurchflossenen Spule hervorgerufen werden, deren magnetisches Moment

$$\mathfrak{M} = S \cdot i \quad CGS,$$

1) V. Strouhal und C. Barus, Wied. Ann. **20**. p. 662. 1883 und Elektrotechn. Zeitschr. **12**. p. 558. 1891. F. Paschen, Zeitschr. für Instrumentenkunde **18**. p. 14 1898. Wied. Ann. **48**. p. 281. 1893.

2) F. Kohlrausch und L. Holborn, Ann. d. Phys. **10**. p. 293 bis 299. 1903. Vgl. auch E. Gumlich, Magn. Messungen. 1918. p. 49—53.

also gleich dem Produkt aus Windungsfläche S und Stromstärke i ist. Unter Berücksichtigung der Dimensionen von Spule und Magnetsystem, sowie des Einflusses des Hilfssystems, erhält man für die Berechnung von C die Formel

$$(1)\quad C = \frac{2Si}{\alpha a^3}\left[1 + \frac{1}{a^2}\left(\frac{1}{2}L^2 - \frac{3}{4}l^2 - \frac{9(R_1^5 - R_0^5)}{10(R_1^3 - R_0^3)}\right) + \psi\left(\frac{a}{h}\right)\right],$$

wo α der absolut gemessene Ausschlag, a der Abstand der Spulenmitte von der Magnetmitte, L die Länge der Spule, l der Polabstand des Magnets, R_1 der äußere und R_0 der innere Halbmesser der Spule, h der Abstand der zwei Magnete, $\psi(a/h)$ der Einfluß des Hilfsmagnets ist.

Um eine genau bekannte Windungsfläche zu haben, wickelte ich auf eine unmagnetische Glasröhre von 1,91 cm Durchmesser eine 11,1 cm lange Spule auf. Dieselbe erhielt 8 Lagen von 0,5 mm starkem umsponnenem elektrolytischem Kupferdraht. Die Windungsfläche beträgt 6106 cm², der innere Radius ist 1,91 cm, der äußere 2,74 cm. Mit dieser Spule wurde die Konstante C gemessen.

Hierbei zeigte sich, daß dieselbe dann gleich groß blieb, wenn im Beobachtungszimmer und in den angrenzenden Räumen die magnetischen Verhältnisse gleich blieben. Diese Forderung war aber nur im Beobachtungszimmer erfüllbar, denn in den Nebenräumen wurden dringende kriegswissenschaftliche Arbeiten gemacht. Die dabei notwendigen öfteren Umräumungen dieser Zimmer beeinflußten das Instrument, so daß seine Konstante und sein Nullpunkt geringe Schwankungen aufwiesen. Natürlich wurden mir größere Umräumungen mitgeteilt, welche ich übrigens auch an der Lage des Nullpunkts feststellen konnte, ich mußte dann die Konstante neu bestimmen, um weitere genaue Messungen vornehmen zu können.

Zur Neubestimmung werden gewöhnlich 12 Ablesungen bei 3 verschiedenen Stromstärken gemacht, die Spule befindet sich dabei in denselben ostwestlichen Abständen, wie der gerade zu untersuchende Körper. Ihre Achse wird mittels einer Zielvorrichtung genau auf die Mitte des Magnetsystems gerichtet. Die Stromstärke wird an einem Präzisions-Milli-Volt und -Amperemeter von Siemens & Halske mit Nebenschluß bis 1,5 Ampere abgelesen, das ich mit Hilfe eines Standard-

instrumentes von Hartmann & Braun neu geeicht habe. So ergaben die Messungen der Konstante z. B. am 13. Februar 1918 zu 0,03978, am 4. März zu 0,03958, am 16. April zu 0,04025, am 13. Mai zu 0,03992. Für die letzte Stelle kann nicht garantiert werden, da hierzu die Meßgenauigkeit nicht ausreicht, die Konstantenbestimmungen sind bis auf 0,2 Proz. als richtig anzusehen. Daß die Änderungen so klein sind, mag nicht zuletzt seinen Grund in dem nur 105,4 cm betragenden Abstand der zwei Magnetsysteme haben. Die Temperatur des Beobachtungszimmers bleibt während der einzelnen Messung fast konstant, die 5,2 m betragende Höhe des Zimmers hat jedenfalls hierauf einen guten Einfluß, ferner wird der Heizkörper stets stundenlang vorher abgestellt. So hat die Genauigkeit unter Temperatureinflüssen wenig zu leiden. Daß nebenbei unter günstigen magnetischen Verhältnissen auch die zeitliche Konstanz des Instruments eine gute ist, geht aus den um den Mittelwert 0,03986 schwankenden Konstantenangaben von 5 Monaten hervor.

Es sei nun gestattet, die vier bis jetzt bekannten astatischen Torsionsmagnetometer ähnlicher Bauart miteinander zu vergleichen, dabei sei I das nicht transportable, II das transportable der Reichsanstalt, III das fest aufgestellte des Marburger Instituts, IV das transportable des hiesigen Instituts.

Tabelle 1.

Vergleich der störungsfreien Torsionsmagnetometer.

Instrument	Konstante	Dämpfungsverhältnis	Ruhelage nach max. Ablenkg. in Sek.	Magnet-		Aufhängung		Magnetabstand
				länge	querschnitt	Material	Länge	
I	0,292	9	20	6	0,385	Platiniridium	135	192,3
II	0,190	—	—	6	0,385	Platiniridium	52	126,0
III	0,265	3,3	45—60	5,5	0,385	Platiniridium	—	187,6
IV	0,040	5,2	35	0,88	0,0036	Quarz	17	105,4

Die Längen und Querschnitte sind hierbei in cm bzw. cm^3 angegeben.

Als einziger Nachteil meines Instruments kommt also der etwas geringe Abstand der Magnetsysteme in Betracht, der aber nicht von der Bauart desselben, sondern von den Institutsverhältnissen herrührt. Doch läßt sich dadurch Abhilfe schaffen,

daß man den ablenkenden Körper kleiner wählt und damit seinen Abstand verringern kann. So eignet sich infolge der kleinen Magnetchen und der großen Empfindlichkeit das Instrument auch hervorragend zur Untersuchung von solchen Legierungen, die in größeren Stücken schwer herstellbar sind, oder nur geringe Magnetisierbarkeit besitzen; ebenso wird es bei Messungen der Anfangssuszeptibilität, oder zur Feststellung von kleinen magnetischen Intensitätsänderungen vorzügliche Dienste leisten.

Infolge des sehr geringen Gewichts des Gehänges, das bei der jetzigen Anordnung nur 0,4 g beträgt, läßt sich ferner bei entsprechend feinem Quarzfaden als Aufhängung und bei geeigneter Wahl des Abstandes der Magnetsysteme die Empfindlichkeit so steigern, wie es die magnetischen Verhältnisse am Versuchsort eben gestatten. Insbesondere verdient noch Erwähnung, daß dieses Instrument auch das gewöhnliche Magnetometer an Empfindlichkeit weit übertrifft, ohne dabei auf Störungen zu reagieren, die das letztere längst unbrauchbar machen und daher die Verwendung eines beliebig empfindlichen Gumlichschen Magnetometers[1]) gänzlich ausschließen.

Faßt man die Vorteile des neuen Instruments zusammen, so ergeben sich

1. weitgehende Störungsfreiheit,
2. kleine und starke Magnetsysteme,
3. günstig wählbare Luftdämpfung,
4. Transportfähigkeit und bequeme Aufstellung,
5. einfache mechanische Konstruktion,
6. geringe Herstellungskosten,
7. höchste Empfindlichkeit,
8. größter Verwendungsbereich.

4. Hilfsapparatur.

Die 2 je 130 cm langen Magnetometerschienen sind ostwestlich orientiert, da bei der Ablenkung aus der ersten Gaußschen Hauptlage der Ausschlag doppelt so groß ist, wie aus der zweiten. Die Schienen sind ganz aus Holz gefertigt, ihre

1) E. Gumlich, Verh. d. D. Phys. Ges. 16. p. 406. 1914 und Magnet. Messungen. 1918. p. 44—47.

Stützen sind am Fußboden mit Messingschrauben festgemacht, zwischen beiden ist das Magnetometer auf einer Steinsäule aufgestellt, sie selbst sind durch seitliche Rahmenschenkel miteinander verbunden. Auf den Schienen laufen zwei je 60 cm lange Schlitten, die zur Aufnahme der Spulen dienen und mittels Zug- und Druckschrauben in der Vertikalen und Horizontalen verstellt werden können. Einen Maßstab brachte ich nicht an, da sich die Schienen unter Umständen etwas verziehen könnten, zur Messung der Abstände ließ ich in der Maßstabfabrik von J. Rumold in Zuffenhausen einen hierfür geeigneten Holzmaßstab aus bestem Material anfertigen, mit ihm maß ich auch die Entfernung vom Spiegel bis zu der fest aufgestellten Skala.

Die Magnetisierungsspulen stellte ich mit großer Sorgfalt aus eisenfreiem Material her. Auf 62 cm lange unmagnetische Glasröhren wickelte ich je sechs Lagen mit Seide umsponnenen Kupferdrahtes von 0,3 mm Stärke. Die Hauptspule besitzt 9035 Windungen und liefert ein maximales Feld von 100 Gauß, ohne daß sie überanspruchtwird. Die Länge L der Wickelung beträgt 55,03 cm, es kommen also auf 1 cm 164,18 Windungen. Der mittlere Windungsradius r ist 0,633 cm. Die Endscheiben sind aus trockenem Hartholz gefertigt. Damit der elektrische Widerstand und das Potentialgefälle innerhalb der Spule nicht zu groß wurden, wickelte ich die Lagen jede für sich allein auf und verlötete nachher je drei Zuführungsdrähte so miteinander, daß drei Lagen stets parallel geschaltet sind. Nun ergab sich der Widerstand zu 8,6 Ohm. Natürlich zeigt jetzt das Amperemeter stets das dreifache des durch die einzelne Windung gehenden Stromes an, was bei der Berechnung der Spulenkonstante zu berücksichtigen ist. Bedenkt man ferner, daß die Stromstärke i in Ampere statt im CGS-System abgelesen wird, so herrscht in der Mitte dieser Spule das Feld

$$\mathfrak{H}_m = \frac{2\pi n i}{3 \cdot 10} \cdot \frac{L}{\sqrt{r^2 + \left(\frac{L}{2}\right)^2}} = \frac{2\pi n i}{3 \cdot 10} \cdot 1{,}9995\, CGS.$$

Weil aber das Feld in einer endlichen Spule nicht ganz homogen ist, so muß diese Inhomogenität für die Länge des zu untersuchenden Körpers berechnet werden. Für einen

Punkt der Achse, der um b cm von der Mitte der Spule entfernt ist, wird die Feldstärke

$$\mathfrak{H}_b = \frac{2\pi ni}{3\cdot 10}\left[\frac{\frac{L}{2}-b}{\sqrt{r^2+\left(\frac{L}{2}-b\right)^2}}+\frac{\frac{L}{2}+b}{\sqrt{r^2+\left(\frac{L}{2}+b\right)^2}}\right].$$

Wenn die Messungen an Proben in Gestalt von Ellipsoiden mit 11 cm langer Hauptachse vorgenommen werden, so ergibt sich an deren Endpunkten das Feld

$$\mathfrak{H}_{11} = \frac{2\pi ni}{3\cdot 10}\cdot 1{,}9991\, CGS.$$

Die Inhomogenität beträgt somit

$$\frac{2\pi ni}{3\cdot 10}\cdot 0{,}0004 \quad \text{oder} \quad 0{,}02 \text{ Proz.}$$

Der Massenverteilung des Ellipsoids entsprechend, berechnete ich als mittlere äußere Feldstärke

$$\mathfrak{H}_a = \frac{2\pi ni}{3\cdot 10}\cdot 1{,}9994 = 68{,}75\cdot i\, CGS. \tag{2}$$

Der Spulenfaktor ist also 68,75. Wird er mit der abgelesenen Amperezahl multipliziert, so gibt er sofort das Spulenfeld in absolutem Maß an.

Diese und die analoge Hilfsspule liegen in den Holzlagern der Schlitten der Magnetometerbank, ihre Achsenrichtungen sind mittels Zielvorrichtungen genau bestimmbar und können durch die Schrauben der Schlitten verstellt werden. Die Felder der Spulen kompensieren sich sehr gut, eine eventuelle Differenz bleibt stets unter 1 Skalenteil diese Korrektion wird für sich bestimmt und in Rechnung gezogen. Eine Kompensation auf andere Weise als mit einer einzigen, gleichgebauten Hilfsspule herzustellen, ist nicht möglich, weil nur in diesem Falle auch die Wirkungen der Spulen auf das Hilfssystem sich aufheben.

Die Ablesung der Ausschläge erfolgt mit Spiegel und Fernrohr an einer in Millimeter geteilten 1 m langen Milchglasskala von Hartmann & Braun. Skala und Fernrohr stehen auf einer Steinsäule in 213,26 cm Abstand vom Spiegel und gestatten die Ablesung von Zehntelmillimetern. Bei Messung

der Abstände werden natürlich die notwendigen Korrektionen angebracht.[1])

5. Berechnungsformeln.

Die Charakterisierung ferromagnetischen Materials geschieht am besten durch Aufnahme seiner jungfräulichen Kurve und der Hysteresisschleife. Seit einigen Jahren wird aber die Bezeichnung „Jungfräuliche Kurve" verdrängt[2]) durch „Nullkurve" für die einseitige stufenweise Magnetisierung, und durch „Kommutierungskurve" für Stromumkehr bei jedem Feldwert, diese Unterscheidung ist aus experimentellen Gründen sehr am Platze. Für manche Zwecke wird die Magnetisierung $\mathfrak{J}$ bestimmt, also das magnetische Moment der Volumeneinheit, die mittels der Suszeptibilität x als Funktion der herrschenden Feldstärke $\mathfrak{H}$ definiert wird. Für die bei Eisen und Stahl besonders wichtigen kleinen und mittleren Feldstärken ist es aber besser, die Induktion $\mathfrak{B}$ der Volumeneinheit mit Hilfe der Permeabilität μ als Funktion der Feldstärke $\mathfrak{H}$ zu bestimmen. Man hat also

$$\mathfrak{J} = x\mathfrak{H}, \qquad \mathfrak{B} = \mu\mathfrak{H}. \tag{3}$$

Zwischen diesen Größen bestehen bekanntlich die Beziehungen

$$\mu = 1 + 4\pi x, \qquad \mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi\mathfrak{J}. \tag{4}$$

Bei der graphischen Darstellung verläuft die Kurve für $\mathfrak{J}$ zuletzt horizontal, während die Kurve für $\mathfrak{B}$ schließlich geradlinig ansteigt. Die Magnetisierungskurve gestattet ferner durch Ausmessen die Angabe des Hysteresisverlustes. Außerdem ist es zweckmäßig, μ als Funktion von $\mathfrak{B}$ aufzuzeichnen, welche Kurve zugleich x und $\mathfrak{J}$ darstellt.

Während die Nullkurven und damit auch die Permeabilitätskurven durch sukzessive Steigerung der Feldstärke erhalten werden, gibt es für die Aufnahme der Hysteresisschleife verschiedene Möglichkeiten, von welchen ihre genaue Form abhängt, worauf später noch näher eingegangen werden wird.

---

1) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, Abschnitt 25.

2) L. Graetz, Handb. d. Elektr. u. d. Magnet. IV. 2. 1915. p. 311. W. Jaeger, Elektr. Meßtechnik. 1917. p. 57. E. Gumlich, Magnet. Messungen. 1918. p. 10.

Ich benutze den bei magnetometrischen Messungen üblichen Weg der stufenweisen Verstärkung und Schwächung des Feldes.

Das störungsfreie Torsionsmagnetometer gestattet die direkte Messung der Magnetisierung $\mathfrak{J}$. Gibt man den Ausschlag α der Magnetnadel durch die Skalenteile e und den Skalenabstand A an, so erhält man für die Intensität der Magnetisierung eines Körpers vom Volumen v die Formel

$$\mathfrak{J} = \frac{e C a^3}{4 A v \left[1 + \frac{\frac{1}{2}L^2 - \frac{1}{4}l^2}{a^2} + \psi\left(\frac{a}{k}\right)\right]}, \tag{5}$$

wobei diesmal L der Polabstand des Versuchskörpers ist und für Ellipsoide mit den Achsen a und b sich zu $\sqrt{\frac{8}{5}(a^2 - b^2)}$ ergibt und C aus Gleichung (1) erhalten wird.

Die Magnetisierung des Versuchskörpers erzeugt aber bei allen Körperformen mit Ausnahme des Ringes ein dieser entgegengesetzt wirkendes Feld, das ihr proportional ist. Dieser Proportionalitätsfaktor N ist nach F. Neumann[1]) für Rotationsellipsoide mit dem Dimensionsverhältnis m (große : kleine Achse)

$$N = \frac{4\pi}{m^2 - 1}\left[\frac{m}{\sqrt{m^2 - 1}} \log \text{nat}\left(m + \sqrt{m^2 - 1}\right) - 1\right]. \tag{6}$$

Nach dieser Formel berechnet man den Entmagnetisierungsfaktor N von Ellipsoiden. Nur sie gestatten die genaue Bestimmung des wirkenden Feldes

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_a - N\mathfrak{J}, \tag{7}$$

wobei sich bekanntlich die langgestreckten am besten zu Messungen eignen, da mit wachsendem m der Faktor N sehr schnell abnimmt, während die mit Vorliebe untersuchten zylindrischen Stäbe Schwierigkeiten bei der genauen Bestimmung von N und $\mathfrak{B}$ ergeben, worüber Ch. R. Mann, C. Benedicks, C. L. B. Shuddemagen, O. Grotrian u. a. eingehende experimentelle Untersuchungen angestellt haben.[2])

6. Herstellung der Versuchsellipsoide.

Die Herstellung guter Rotationsellipsoide ist eine mühsame Arbeit, doch zog ich es wegen der oben angegebenen Vorteile vor, meine Messungen an Ellipsoiden auszuführen.

1) F. Neumann, Vorles. über Theor. d. Magnet. 1881. p. 74.

2) Näheres z. B. bei L. Graetz, Handb. d. Elektr. u. d. Magnet. IV. 2. A. 1915.

Ausgangspunkt für die Herstellung derselben ist eine möglichst genau gezeichnete Ellipse. Ich wandte mich deshalb an verschiedene erstklassige Instrumentenfabriken, um mir auf mechanischem Wege hergestellte Ellipsen vom Dimensionsverhältnis 50 bis 60 zu verschaffen, doch ohne Erfolg. Nun berechnete ich die Punkte einer Ellipse von 132 cm Länge und 2,4 cm größter Breite in Abständen von 1 cm, die in einem auf eine Glasplatte aufgeleimten Zeichenbogen eingetragen wurden. Die Hauptscheitel der Ellipse zeichnete ich in zehnfacher Vergrößerung auf besondere Blätter. Diese ließ ich in der graphischen Kunstanstalt von Haufler & Wiest, Stuttgart, auf die entsprechende Größe ($^1/_{10}$) photographieren und mittels einiger Kontrollpunkte an die Ellipsenzeichnung ankleben. Nun wurde sie auf 22 cm verkleinert, auf Zinkblech photographiert. Die so erhaltene Kurve kann als vollkommen angesehen werden. In der Institutswerkstatt wurde eine Schablone angefertigt, nach der jetzt Rotationsellipsoide von den Achsen 22 auf 0,4 cm, also vom Dimensionsverhältnis 55, aus beliebigem Material auf der Drehbank hergestellt werden können. Trotzdem diese Arbeit von Lehrlingen besorgt werden mußte, zeigen die berechneten und die nach dem archimedischen Prinzip bestimmten Volumina der Ellipsoide durchschnittlich nur ca. 1 Proz. Abweichung. Die gewählten Abmessungen zeigten sich später als ein wenig zu groß, weil die Abstände vom Magnetometer bei hohen Induktionen etwas ungünstig wurden.

Da nach Gleichung (7) eine genaue Kenntnis von $\mathfrak{H}$ eine solche von N voraussetzt, so bestimmte ich die Dimensionen meiner Ellipsoide möglichst genau, und natürlich nach jeder Wärmebehandlung derselben wieder von neuem. Die Länge maß ich mittels eines großen Kalibermaßstabes der Hommelwerke auf 5 Stellen, den mittleren größten Durchmesser mittels einer Mikrometerschraube derselben Firma auf 4 Stellen, so daß also m auf 4 Stellen genau wird. Dann berechnete ich für mehrere Dimensionsverhältnisse zwischen 54,50 und 55,50 die genauen Entmagnetisierungsfaktoren nach Formel (6) und stellte sie als Funktion von m graphisch dar, so daß ich nun die Werte derselben für jedes m des Intervalls daraus entnehmen konnte. Bei den Messungen werde ich später

immer gleich den Wert von N anstatt der Dimensionswerte angeben.

Das Volumen und das spezifische Gewicht der Ellipsoide bestimmte ich stets durch eine genaue Wägung in Luft und Wasser.

7. Entmagnetisierung.

Um ferromagnetisches Material von jeder Vorgeschichte zu befreien, muß dasselbe dem Einfluß eines langsam abnehmenden Wechselfeldes unterworfen werden, dessen Anfangswert über dem Höchstwert früherer magnetisierender Felder liegen muß. Daß das Wechselfeld aber auch möglichst schwach werden soll, haben E. Gumlich und W. Rogowski angegeben und zur Erreichung dieses Zweckes einen besonderen Entmagnetisierungsapparat gebaut.[1]) Auch Ch. W. Burrows[2]) hat sich eingehend mit der Frage der Entmagnetisierung beschäftigt, seine Ergebnisse stehen aber zum Teil in direktem Widerspruch mit denen der anderen Forscher. Der in manchen Büchern gemachte Vorschlag des Ausglühens der Proben ist auch ohne die Untersuchung von J. G. Gray und A. D. Ross[3]) vom Standpunkt des Metallographen aus absolut zu verwerfen, da sich bekanntlich durch diesen Prozeß die physikalischen Eigenschaften in erheblichem Maße zu ändern pflegen und zudem sachgemäßes Ausglühen besondere Apparatur und große Erfahrung benötigt. Eine magnetische Untersuchung des Materials ist hierbei auf jeden Fall unmöglich, da nach jeder einzelnen Messung ausgeglüht werden müßte, wodurch dieselbe Messung nicht mehr am selben genau gleichen Material wiederholt werden könnte, was sich bei gehärteten Stählen am schlimmsten bemerkbar machen würde. So ist es eigentlich merkwürdig, daß sich diese Ansicht bis jetzt erhalten hat.[4]) Gegen die Methode des abnehmenden Wechselfeldes sind Bedenken wegen ev. Wiedermagnetisierung laut geworden. Ob diese vereinzelten Beobachtungen wirklich hierin ihre Erklärung finden können, kann nur an einem magnetisch sehr günstig

1) E. Gumlich u. W. Rogowski, Ann. d. Phys. 34. p. 236 b 246. 1911.
2) Ch. W. Burrows, Bull. Bur. of Standards. 4. p. 205—274. 1908.
3) J. G. Gray u. A. D. Ross, Ann. d. Phys. 33. p. 1418—1426. 1910.
4) L. Graetz, Handb. d. Elektr. und d. Magnet. IV. 2. p. 839. 1915.

gelegenen Orte einwandfrei geprüft werden, anzunehmen ist dies aber kaum. Bei der Verwendung einer Wechselstrommaschine läßt man dieselbe gewöhnlich langsam auslaufen. Dabei treten aber zuletzt gerne Stromstöße auf, die remanenten Magnetismus verursachen, der nicht ohne weiteres vermeidbar ist.[1])

Ich probierte nun folgende Anordnung aus: Da als maximales magnetisierendes Feld meiner Spulen etwa 100 Gauß in Betracht kommen, so entnahm ich der Wechselstrommaschine des Instituts von 50 Perioden pro Sekunde eine Spannung von 65 Volt, erzeugte damit ein Feld von 150 Gauß, verringerte es durch Schwächung des Erregerstromes auf etwa 50 Gauß und drückte nun den Wechselstrom durch aufeinanderfolgende Einschaltung von 4 selbstgebauten Flüssigkeitswiderständen langsam und gleichmäßig auf Null herab. Die Glasröhren der Widerstände haben zunehmende Länge und abnehmenden Querschnitt, die Konzentration nimmt auch ab, die Widerstände betragen zusammen über 800000 Ohm. Die Abnahme des Stromes konnte ich mittels dreier Hitzdrahtamperemeter von Hartmann & Braun mit den Meßbereichen 0—3; 0—0,3 und 0—0,04 Ampere verfolgen. Mit dieser Anordnung kann stets volle Entmagnetisierung erreicht werden, da das schädliche Auslaufen der Maschine hierbei umgangen ist. Dabei ist es möglich, durch die zahlreichen Leitungsanlagen des Instituts alle Ströme mit Ausnahme des Ein- und Ausschaltens der Wechselstrommaschine im Beobachtungszimmer selbst zu regulieren.

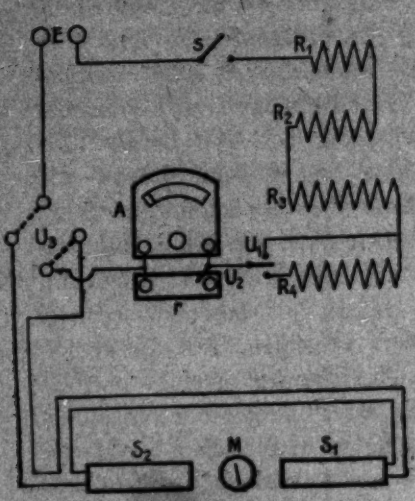
8. Versuchsanordnung.

Da infolge der Materialbeschlagnahmung nur im äußersten Notfall an Neuanschaffungen gedacht werden konnte, so stellte ich mit den vorhandenen Instrumenten solange Versuche an, bis es mir gelang, mit wenig Apparaten ohne schädigende Beschränkungen auszukommen.

Fig. 3 zeigt das Schaltungsschema für den Magnetisierungsstromkreis, Fig. 4 für den Wechselstrom- und Erregerstromkreis. In Fig. 3 sind E die Klemmen einer Stromquelle von

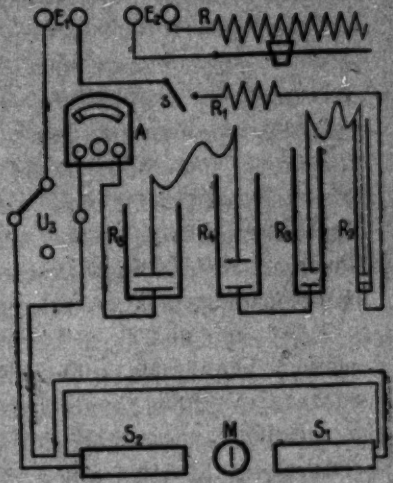
1) K. Stoye, Inaug.-Diss., Halle 1913. p. 11.

32 Volt, s ein Schalter, R_1 bis R_4 Regulierwiderstände von 40, 85, 450 und 500 Ohm, wovon der letzte mittels Umschalter U_1 nur für die geringsten Felder mitbenutzt wird, A ist ein Präzisions-Millivolt- und Amperemeter für Gleichstrom von 0—150 Milliampere von Siemens & Halske, das ich mit einem Standard-Amperemeter von Hartmann & Braun neu geeicht habe, r ist ein Nebenschluß bis 1,5 Ampere, Umschalter U_2 gestattet die bequeme Ein- und Ausschaltung desselben, zum Kommutieren der Stromrichtung machte ich mir einen Viernapf-Kommutator U_3, von dort aus geht der Strom



Schema des Magnetisierungsstromkreises.

Fig. 3.



Schema des Entmagnetisierungsstromkreises.

Fig. 4.

durch die Magnetisierungsspulen S_1 und S_2, zwischen denen sich das Magnetometer M befindet, und über U_3 zurück zur Stromquelle. Die Leitungsdrähte für die Spule zur Konstantenbestimmung des Magnetometers können bei U_3 angeschlossen werden.

In Fig. 4 sind E_1 die Klemmen zur Abnahme des Wechselstroms, s wieder der Schalter, R_1 ein Widerstand um die maximale Stromstärke zu regulieren, R_2 bis R_5 Flüssigkeitswiderstände verschiedener Abmessungen und Konzentrationen, A ein Hitzdrahtamperemeter von 0—3 Ampere von Hart-

mann & Braun, S_1 und S_2 sind wieder die Spulen und U_3 der diesmal in der gezeichneten Weise verwendete Viernapf. E_1 stellen die Klemmen für den Erregerstrom dar, der durch den Schieberwiderstand R von 450 Ohm auf den dritten Teil seines Wertes geschwächt werden kann.

II. Magnetische Messungen an Eisen-Vanadium-Legierungen.

9. Material.

Das hochempfindliche Magnetometer hatte ich zu einer Untersuchung über die Anfangssuszeptibilität bestimmt, da es mir aber absolut nicht gelang, das betreffende Material in der Kriegszeit zu beschaffen, so muß diese Arbeit vorerst verschoben werden. Da ich bei der Durchsicht der Literatur auch die Arbeit von J. J. Lonsdale über die magnetischen Eigenschaften von Vanadiumstahl[1]) gelesen hatte und mir die dort veröffentlichten Resultate äußerst zweifelhaft erschienen waren, so hielt ich es für sehr zweckmäßig, den Einfluß geringer Zusätze von Vanadium auf die Magnetisierbarkeit des Eisens einer gründlichen Untersuchung zu unterziehen, um so mehr, als dies bis jetzt noch nicht geschehen ist.

Für technische Zwecke ist der 1900 von Arnold eingeführte Vanadiumstahl schon mehrfach untersucht worden, doch auch wissenschaftlich bietet er Interesse, und zwar eben in magnetischer Hinsicht, weil Vanadium infolge seines Atomgewichts 51,2 der vierten Reihe des Periodischen Systems der Elemente angehört, also derselben Reihe wie Titan, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel. Außer der obigen Untersuchung sind noch die Arbeiten von Stefan Meyer[2]), K. Honda[3]), P. Weiß und H. Kamerlingh-Onnes[4]), E. Wedekind und C. Horst[5]) zu erwähnen. K. Honda untersuchte Eisen-Vanadiumlegierungen mit jeweils um 10 Proz. steigendem Vanadiumgehalt und findet von zirka 31,5 Proz. V an, wo die Schmelzkurve ein Minimum hat, ein fast völliges Verschwinden

1) J. J. Lonsdale, Phys. Zeitschr. 14. p. 581. 1913.

2) St. Meyer, Ann. d. Phys. 68. p. 325. 1899; Wien. Ber. 108. p. 171. 1899.

3) K. Honda, Ann. d. Phys. 32. p. 1010 und 1036—1063. 1910.

4) P. Weiß u. H. Kamerlingh-Onnes, C. R. 150. p. 687. 1910.

5) E. Wedekind u. C. Horst, Ber. d. D. Chem. Ges. 45. p. 262. 1912.

der ferromagnetischen Eigenschaften. Weiter bewirkt V eine Vergrößerung des Umwandlungsintervalls. Das reine Element hat nach St. Meyer und K. Honda eine spezifische Suszeptibilität von $+ 1{,}5 \cdot 10^{-6}$, sie ist etwas kleiner als die von Ti, Cr und Mn, E. Wedekind und C. Horst stellten die Suszeptibilität der Oxyde und Sulfide fest, für VO fanden sie die sehr hohe Zahl $+ 50{,}06 \cdot 10^{-6}$, welches Material auch *Remanenz* gezeigt haben soll, als seine Magnetonenzahl wurde 14 berechnet. P. Weiß und H. Kamerlingh-Onnes fanden bei V das Curiesche Gesetz für den Paramagnetismus bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs nicht bestätigt, denn die Magnetisierbarkeit wurde wesentlich kleiner gefunden als nach der Theorie zu erwarten gewesen wäre.

Es ist also von Interesse, zu wissen, wie ein geringer Zusatz von Vanadium auf die ferromagnetischen Eigenschaften des Eisens einwirkt, nachdem die verwandten Elemente in dieser Hinsicht schon oft und gründlich untersucht wurden bzw. noch werden. Diese Lücke suchte J. J. Lonsdale durch die Untersuchung eines Stahlringes mit 3,5 Proz. V, 0,6 Proz. C und 0,2 Proz. Mn auszufüllen. Es ist natürlich ohne weiteres klar, daß der Einfluß des V durch die Untersuchung dieser einen Legierung nicht klar gestellt werden kann, insbesondere wenn noch ein so beträchtlicher C-Gehalt vorhanden ist. Und nun die sehr merkwürdigen Versuchsergebnisse, auf die nachher genauer eingegangen werden soll, dem Vanadiumgehalt allein zuzuschreiben, dünkt mir doch eine gewisse Überschätzung des Wertes dieser ganzen Messung. Hier konnte nur eine Untersuchung mehrerer Legierungen mit verschiedenem V-Gehalt, aber sonst möglichst gleicher Zusammensetzung zum Ziel führen. Ich wandte mich deshalb an mehrere große Eisengießereien und erhielt trotz einiger Absagen (aus Kriegsgründen) auch etliche Versuchsstäbe, die aber bei der Untersuchung im Chemischen Laboratorium von Dr. Hundeshagen und Dr. Philip in Stuttgart keinen V-Gehalt ergaben. Nur die Versuchsanstalt der Friedr. Krupp A.-G. stellte mir 3 Legierungen mit verschiedenem V-Gehalt zur Verfügung, auch übernahm sie später kostenlos die von mir gewünschte Wärmebehandlung derselben, für beides möchte ich ihr auch hier meinen herzlichen Dank zum Ausdruck bringen. Nach der Angabe der

Versuchsanstalt haben die drei Legierungen folgende Zusammensetzung:

Tabelle 2.

Chemische Zusammensetzung der Vanadium-Legierungen.

V	C	Mn	Si	Gewählte Bezeichnung
0,64	0,22	0,23	0,07	I
1,75	0,28	0,29	0,08	II
3,60	0,36	0,20	0,20	III

Zur Abkürzung seien sie dem zunehmendem V-Gehalt entsprechend mit I, II und III bezeichnet. Hierbei möge erwähnt sein, daß praktische Verwendung nur Stähle mit höchstens 1 Proz. V finden, je nach dem Verwendungszweck enthalten sie Si, C, Mn, Ni, Cr, W, Mo. Das Vanadium wirkt nach den Angaben von G. Mars[1]) infolge seiner großen Verwandtschaft zum Sauerstoff und zum Kohlenstoff vorzüglich desoxydierend und entgasend, in größeren Mengen anwesend, bemächtigt es sich des vorhandenen Kohlenstoffs und bildet mehrere unveränderliche Vanadium-Karbide, die gewissermaßen Schlacken darstellen, es verhindert also dann eine Härtung. Andererseits ist das Material immer sehr dicht, so daß der magnetisch wirksame Eisenquerschnitt groß ist. Auf die Schädlichkeit der im Eisen vorhandenen Gase hat E. Gumlich[2]) im Jahre 1909 erstmals aufmerksam gemacht und inzwischen durch direkte Versuche bestätigt[3]), dasselbe fanden auch andere Forscher.[4])

Die Legierungen waren in der Fabrik bei 850° zwei Stunden geglüht worden und sind langsam erkaltet. Sie wurden in der Institutswerkstatt zu Rotationsellipsoiden von $22 \times 0{,}4$ cm Achsenlänge abgedreht und nach einigem Lagern erstmals in diesem Zustand untersucht, er möge mit *A* bezeichnet sein; daraufhin wurden sie nochmals ausgeglüht, um von den von der Kaltbearbeitung herrührenden mechanischen Spannungen

1) G. Mars, Die Spezialstähle. p. 310—317. 1912.
2) E. Gumlich, Elektrotechn. Zeitschr. 30. p. 1100. 1909.
3) Wiss. Abh. der Phys.-Techn. Reichsanstalt. 4. Heft 3. p. 316. 1918.
4) So wies B. Strauß (Stahl und Eisen. 34. p. 1814. 1914) nach, daß Stickstoff die Magnetisierbarkeit stark verschlechtert.

befreit zu werden, dies sei Zustand B; dann wurden sie gehärtet (C) und zuletzt wieder ausgeglüht (D), um zu entscheiden, inwieweit sich die Härtung rückgängig machen läßt. Die Wärmebehandlung entspricht also der üblichen, wie sie insbesondere auch von J. J. Lonsdale angewandt wurde.

Da es für Untersuchungen an Eisen und Stahl stets von Wichtigkeit ist, auch über das Kleingefüge orientiert zu sein, so ließ ich nach Rücksprache mit den Herren Professoren Staatsrat Dr. ing. C. v. Bach und R. Baumann von Stäben gleichen Materials und jeweils gleicher Wärmebehandlung in der Materialprüfungsanstalt der Technischen Hochschule Stuttgart Mikrophotogramme aufnehmen, der Schnitt ist dabei senkrecht zur Stabachse geführt. Auf die einzelnen Gefügebilder wird bei den Messungen eingegangen werden.

10. Stufenversuche.

Die Größe der Induktion für eine bestimmte Feldstärke hängt bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen bekanntlich auch noch von der Zahl der Stufen bis zu dieser Feldstärke ab. Während von den verschiedenen Autoren bei diesbezüglichen Versuchen die Feldstärke in gesetzmäßiger Weise geändert zu werden pflegt, sind mir keine Untersuchungen bekannt, wo dies für die Induktion oder die Permeabilität geschieht. Dies mag nicht zuletzt darin seinen Grund haben, daß $\mathfrak{B}$ eben die Wirkung der Ursache $\mathfrak{H}$ ist und μ von $\mathfrak{H}$ abhängt. Ferner werden $\mathfrak{B}$ und μ in beschränktem Umfang noch von der Stufenzahl[1]) beeinflußt, während $\mathfrak{H}$ hiervon unberührt bleibt. Man muß also die Hysteresisschleife und Nullkurve eines Materials für die betreffende Stufenzahl schon kennen, um hieraus die zu gesetzmäßig geänderten $\mathfrak{B}$- bzw. μ-Werten gehörigen Feldstärken ersehen zu können, mit welchen dann neue Kurven aufzunehmen wären, bei denen die molekularen magnetischen Erschütterungen des Materials die Grundlage der Stufenfolge bilden würden. Die eventuellen Differenzen, die sich aus den Kurven ergeben, wären dann der Beweis dafür, daß die In-

1) Auf die hierüber veröffentlichten Arbeiten wird nachher eingegangen werden.

duktion nicht allein abhängt von der Stufenzahl, sondern auch von der Stufenwahl. Ist dies aber der Fall, so würde es nicht mehr genügen, zur exakten Vergleichung magnetischen Materials die Stufenzahl bei allen Versuchen gleichgroß zu nehmen, sondern man müßte auch die Stufenwahl gleich gestalten, was stets eine vorläufige Aufnahme der Kurven nötig machen würde. Was die Stufenwahl anbelangt, so wären die einfachsten Fälle die mit gleichen $\mathfrak{B}$- bzw. μ-Stufen. Untersucht man ferner dasselbe Material für verschieden großes $\mathfrak{B}_{max}$, so kann man erstens die Stufenzahl konstant lassen, also die Stufengröße variieren, und zweitens die Stufengröße konstant lassen und die Stufenzahl variieren. Dabei möchte ich noch daran erinnern, daß die Permeabilität die dem Material eigentümliche Größe ist, also auch die Grundlage für die Stufenwahl abgeben sollte.

Obwohl ich meinen Messungen nicht die Untersuchung dieser Verhältnisse als Ziel gesteckt hatte, wollte ich doch über die Größe der möglichen Differenzen bei verschiedener Stufenwahl orientiert sein. Da ich den Verlauf der einzelnen Kurven stets mit derselben Stufenzahl feststellen wollte, so konnte ich mich auf die Variation der Stufengröße beschränken. Da ferner μ nur aus der Nullkurve berechnet wird, so untersuchte ich auch nur diese.

Als Material für diese Untersuchung wählte ich gewöhnliches Flußeisen. Die chemische Analyse ergab 0,1 Proz. C, 0,08 Proz. Si, 0,7 Proz. Mn, 0,15 Proz. P. Aus einem 0,4 cm dicken Stab wurde ein Ellipsoid mit dem Entmagnetisierungsfaktor 0,015151 hergestellt, sein durch Wasserwägung bestimmtes Volumen beträgt 1,850 cm^3, das spezifische Gewicht ist 7,84, dasselbe spielt aber bei der Berechnung keine Rolle.

Von diesem Eisenellipsoid nahm ich die Nullkurve auf, als Stufenzahl wählte ich 14, weil ich mit dieser auch die Messungen an den Vanadium-Legierungen vornahm. Aus der Kurve bestimmte ich nun rückwärts die Stromstärken, für welche erstens $\mathfrak{H}$, zweitens $\mathfrak{B}$ und drittens μ in gleichen Stufen fortschreiten. Leider konnte ich mit meinen Widerständen nicht immer genau die gewünschte Stromstärke herstellen, so daß die Stufen nicht ganz gleichmäßig ausgefallen sind, doch treten die Versuchsergebnisse genügend deutlich hervor. Ich lasse hier die erhaltenen Werte, soweit sie Interesse bieten, folgen.

Tabelle 3.

Versuche über Stufenwahl.

Nummer der Stufe	I. Gleiche $\mathfrak{H}$-Stufen		II. Gleiche $\mathfrak{B}$-Stufen		III. Gleiche μ-Stufen		
	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}_{\mathrm{I}}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}_{\mathrm{II}}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}_{\mathrm{III}}$	μ
1	5,45	3 644	3,48	1 269	1,91	359	188
2	11,32	9 095	4,75	2 520	2,92	836	286
3	15,55	11 295	5,68	3 705	3,88	1 473	385
4			7,06	5 346	4,73	2 336	494
5			7,95	6 418	5,41	3 219	595
6			9,13	7 437	6,35	4 453	701
7			10,81	8 720	8,01	6 455	806
8			13,17	10 170	13,81	10 610	768
9			16,35	11 585			

Für $\mathfrak{B}$ bis zirka 5000 liegt also Nullkurve III mit sechs Stufen am tiefsten, darüber liegt II mit drei Stufen, während der eine Wert 3644 von I für $\mathfrak{H} = 5{,}45$ noch höher liegt, für ihn ist $\mathfrak{B}_{\mathrm{II}} = 3420$ und $\mathfrak{B}_{\mathrm{III}} = 3280$, also um 6 Proz. bzw. 10 Proz. niedriger. Dann nähern sich II und III. Bei $\mathfrak{B}_{\mathrm{II}} = 7500$ liegt $\mu_{\max} = 815$, doch liegen hier keine Punkte von I und III in der Nähe, so daß ein genauer Vergleich nicht möglich ist, die Differenzen sind aber geringer geworden. Die achte Stufe von III stellt einen sehr großen Sprung dar, dadurch kommt III für $\mathfrak{H} = 13{,}81$ mit $\mathfrak{B}_{\mathrm{III}} = 10610$ am höchsten zu liegen, wofür $\mathfrak{B}_{\mathrm{I}} = 10520$ und $\mathfrak{B}_{\mathrm{II}} = 10470$ wird, also um 0,8 Proz. bzw. 1,3 Proz. niedriger. Ein großer Sprung bewirkt daher eine Höherlegung der Induktionskurve. Bei noch größeren Feldstärken werden die Unterschiede aber so minimal, daß sie innerhalb der Fehlergrenzen liegen. So ergibt die neunte Stufe von I für $\mathfrak{H} = 52{,}1$ die Induktion 16175, während die dreizehnte Stufe von II bzw. III für $\mathfrak{H} = 50{,}1$ $\mathfrak{B} = 16110$ bzw. für $\mathfrak{H} = 50{,}7$ $\mathfrak{B} = 16150$ ergeben, so daß also für größere Feldstärken der Einfluß der Stufenzahl und Stufengröße verschwindend klein wird.

Das Ergebnis ist also:

Für geringe Feldstärken kann der Einfluß der Größe jeder Stufe beträchtlich werden, dabei entsprechen größeren Sprüngen höhere Induktionswerte; für mittlere Felder nimmt der Einfluß der Stufengröße schnell ab und verschwindet für große

Felder. Es ist also bei kleinen Feldern durchaus nicht gleichgültig, wie groß man die einzelnen Sprünge wählt; besonders wenn man vergleichende Messungen machen will, ist es notwendig, daß nicht nur die Stufenzahlen ähnlich groß sind, sondern auch die einzelnen Stufen in ähnlicher Weise aufeinanderfolgen. Natürlich sind diese Umstände um so mehr zu beachten, je magnetisch weicher ein Material ist.

Um nun einerseits eine genügende Zeichengenauigkeit an stark gekrümmten Stellen der Kurve und andererseits Ähnlichkeit in der Größe und Folge der Induktionssprünge zu erhalten, stellte ich stets orientierende Versuche über den ungefähren Verlauf der Kurve des zu untersuchenden Materials an, was mir dadurch erleichtert wurde, daß die Skalenausschläge direkt proportional der Magnetisierung sind. Die so erhaltene Stufenfolge dürfte wohl die „gewöhnliche" genannt werden, weil sie einige Ähnlichkeit mit der von manchen anderen Forschern mehr oder weniger unbewußt gewählten hat, und die so erhaltenen Induktionen im allgemeinen Mittelwerte darstellen werden.

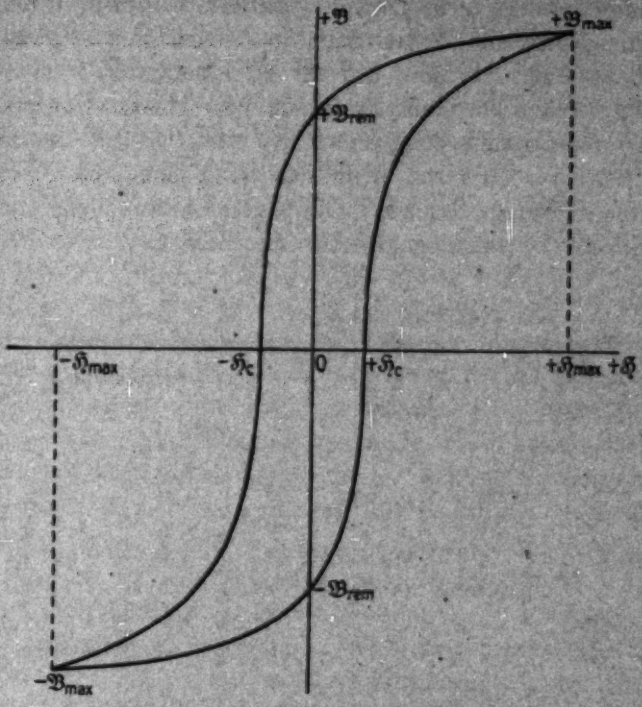
Die eben beschriebenen Ergebnisse der Versuche über die Stufengröße beziehen sich auf die Nullkurve. Sie können ohne weiteres auch auf die Hysteresisschleife angewandt werden, liefern aber keine Aussage über die Koerzitivkraft $\mathfrak{H}_c$. Für diese kommt wohl auch nur eine Abhängigkeit von der Stufenzahl in Frage. Über den Einfluß der Letzteren auf die Hysteresisschleife sind zahlreiche Arbeiten veröffentlicht worden, so von C. Fromme[1]), H. Lehmann[2]), M. Wien[3]), E. Gumlich und E. Schmidt[4]), P. Holitscher[5]), M. Heyse[6]), F. Rücker[7]), R. Reinicke[8]), M. Otto[9]) und C. Asmus[10]). Dieselben sind

1) C. Fromme, Wied. Ann. 43. p. 256. 1891.
2) H. Lehmann, Wied. Ann. 48. p. 422. 1893.
3) M. Wien, Wied. Ann. 66. p. 860. 1898.
4) E. Gumlich u. E. Schmidt, Elektrotechn. Zeitschr. 21. p. 233. 1900; sowie E. Gumlich, Elektrotechn. Zeitschr. 27. p. 988. 1906.
5) P. Holitscher, Drud. Ann. 3. p. 698. 1900.
6) M. Heyse, Inaug.-Diss. Halle. p. 33. 1901.
7) F. Rücker, Inaug.-Diss. Halle. p. 7—73. 1905.
8) R. Reinicke, Inaug.-Diss. Halle. 1908.
9) M. Otto, Inaug.-Diss. Halle. 1909 und Verh. d. D. Phys. Ges. 12. p. 240. 1910.
10) C. Asmus, Inaug.-Diss. Halle. 1910.

nach verschiedenen Methoden ausgeführt, ihre Ergebnisse stimmen in der Hauptsache darüber überein, daß die Magnetisierung mit abnehmender Stufenzahl steigt. In bezug auf die Koerzitivkraft widersprechen sich aber zwei der eingehendsten Arbeiten, nämlich die von E. Gumlich und E. Schmidt und die von Rücker. Die ersteren finden mittels der magnetometrischen Methode, daß der remanente Magnetismus, die Koerzitivkraft und der Hysteresisverlust mit der Größe der Sprünge abnehmen, während die maximale Induktion bei höheren Feldstärken nicht beeinflußt wird. Speziell werden bei weichem Material bis zu 10 Proz. Differenzen für $\mathfrak{H}_c$ gefunden. F. Rücker dagegen findet für $\mathfrak{H}_c$ und E bei Ringuntersuchungen öfters das Gegenteil, wie dies aus seinen Figuren 14, 18, 25, 26, 27 und 30 hervorgeht, bei $\mathfrak{H}_c$ betragen die Unterschiede sogar ebenfalls bis zirka 10 Proz.; bei Drahtuntersuchungen nach der unipolaren Methode findet er aber keinen Einfluß auf $\mathfrak{H}_c$. Hierbei möchte ich übrigens erwähnen, daß in F. Rückers Dissertation auf Seite 8, Zeile 4, ein sinnentstellender Fehler in dem Zitat der Arbeit von E. Gumlich und E. Schmidt unterlaufen ist. Es heißt dort nämlich, daß sich „mit wachsender Stufenzahl eine Abnahme des remanenten Magnetismus und der Koerzitivkraft" zeige und sollte heißen „mit abnehmender Stufenzahl". C. Asmus fand bei ballistischen Versuchen mit Kobalt keinen Einfluß der Stufenzahl auf $\mathfrak{H}_c$. Dagegen konnte E. Gumlich seine Ergebnisse durch neue magnetometrische Messungen bestätigen und sogar noch weit höhere Differenzen für $\mathfrak{H}_c$ beim Übergang von der stetigen Magnetisierung zu der mittels großer Sprünge feststellen.

Diese sich widersprechenden Versuchsergebnisse veranlaßten mich, mit meinem empfindlichen Magnetometer den Einfluß der Stufenzahl auf die Koerzitivkraft zu bestimmen. Dabei möchte ich an Hand der Fig. 5 noch auf etwas aufmerksam machen: Im allgemeinen wird unter der Stufenzahl die Zahl der Stufen von $\mathfrak{H} = 0$ bis $\mathfrak{H}_{max}$ verstanden, von $\mathfrak{H}_{max}$ zurück nach $\mathfrak{H} = 0$ ist sie dann ebenso groß; bedenkt man nun, daß beim aufsteigenden Ast die Induktion von $-\mathfrak{B}_{rem}$ bis $+\mathfrak{B}_{max}$ wächst, beim absteigenden aber nur von $+\mathfrak{B}_{max}$ auf $+\mathfrak{B}_{rem}$ fällt, aber die Induktion dem Material eigentümlich ist und nicht die Feldstärke, so sind meiner Ansicht nach die Induktions-

sprünge für beide Äste entschieden zu ungleich groß. Deshalb verteilte ich die einzelnen Stufen gleichmäßig auf die zwei Kurvenäste von $+\mathfrak{H}_c$ bis $+\mathfrak{H}_{max}$, also von $\mathfrak{B}=0$ bis $+\mathfrak{B}_{max}$, und von $+\mathfrak{H}_{max}$ bis $-\mathfrak{H}_c$, also von $+\mathfrak{B}_{max}$ bis $\mathfrak{B}=0$. Als „Stufenzahl" bezeichne ich nun die Zahl der von $+\mathfrak{B}_{max}$ bis $-\mathfrak{B}_{max}$ hergestellten Sprünge, also die Hälfte der Stufen eines ganzen Zyklus. Bei den andern Autoren wäre dies das Doppelte



Schematische Hysteresisschleife.
Fig. 5.

ihrer Stufenzahl. Übrigens hat auch E. Gumlich[1]) darauf hingewiesen, daß bei gleichen Feldstärkestufen die Induktionssprünge ganz ungleich groß werden, er sucht sogar F. Rückers Messungsergebnisse durch die Nichtbeachtung dieses Umstandes zu erklären.

Jede Messung nahm ich so vor, daß das Material zuerst etwa sechs Magnetisierungszyklen mit den gewählten 16 Stufen

1) E. Gumlich, Elektrotechn. Zeitschr. 27. p. 989. 1906.

unterworfen wurde, um die sogenannte molekulare Akkommodation unschädlich zu machen, dann wurden zwei vollständige Zyklen abgelesen, hierauf wurde sofort einigemale der Zyklus mit nur fünf Stufen ausgeführt und zuletzt bei zwei Zyklen der maximale Ausschlag zwecks Bestimmung von $\mathfrak{B}_{max}$ abgelesen, ferner wurde durch geeignete Wahl der Feldstärke auch ein möglichst kleiner Ausschlag hergestellt, der die direkte Bestimmung von $\mathfrak{H}_c$ ermöglichte, während bei dem 16-Stufenversuch $\mathfrak{H}_c$ aus den beiden nächstgelegenen Werten berechnet wurde. Die Zyklen nahm ich für zwei maximale Feldstärken, nämlich 30 und 80 Gauß, auf. Als Versuchsmaterial benutzte ich die Vanadiumlegierungen I, II und III im Zustand A, ferner für $\mathfrak{H} = 80$ Gauß auch das schon erwähnte Flußeisen. Die hier in Betracht kommenden Werte sind in den folgenden Tab. 4 und 5 zusammengestellt (die Zahlenwerte der Zyklen

Tabelle 4.

Stufenzahl-Versuche für $\mathfrak{H}_{max}$ = ca. 30 Gauß.

Material	Stufenzahl	$\mathfrak{H}_{max}$	$\mathfrak{B}_{max}$	$\mathfrak{H}_c$	aus Ablesungen bei $\mathfrak{H}$	aus Ablesungen bei $\mathfrak{B}$	Zunahme von $\mathfrak{H}_c$ in Proz.
I	5	30,6	14 260	4,61	4,44 4,95	− 509 +1001	
	16	30,9	14 310	4,85			5,2
II	5	30,8	14 990	5,94	5,95	57	
	16	30,8	14 970	6,09			2,5
III	5	31,5	14 210	5,76	5,82	318	
	16	31,6	14 180	6,04			4,8

Tabelle 5.

Stufenzahl-Versuche für $\mathfrak{H}_{max}$ = ca. 80 Gauß.

Material	Stufenzahl	$\mathfrak{H}_{max}$	$\mathfrak{B}_{max}$	$\mathfrak{H}_c$	aus Ablesungen bei $\mathfrak{H}$	aus Ablesungen bei $\mathfrak{B}$	Zunahme von $\mathfrak{H}_c$ in Proz.
I	5	79,2	16 050	4,68	4,69	52	
	16	80,3	16 140	4,91			4,9
II	5	83,0	16 850	6,20	6,21	88	
	16	83,0	16 870	6,41			3,4
III	5	80,2	16 140	5,94	5,94	24	
	16	80,2	16 150	6,18			4,0
Flußeisen	5	79,9	16 820	4,94	4,94	12	
	16	79,9	16 790	5,16			4,4

mit 16 Stufen sind den Tab. 7—9 des Abschnitts 11 entnommen).

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, daß bei dem untersuchten Material ein Einfluß der Stufenzahl auf $\mathfrak{B}_{max}$ für $\mathfrak{H} = 30$ Gauß nicht mehr feststellbar ist. Dagegen hängt die Koerzitivkraft einwandfrei von der Stufenzahl ab, sie wird stets um mehrere Prozent größer für die größere Stufenzahl, die prozentuale Differenz selbst wird größer für kleineres $\mathfrak{H}_c$, also für magnetisch weicheres Material. Speziell dieses Ergebnis zeigt deutlich die hervorragenden Eigenschaften meines Magnetometers, da es diese Abhängigkeit selbst bei den kleinen Unterschieden in der Koerzitivkraft (diese steigt nur von 4,6 bis auf 6,4 Gauß) noch festzustellen gestattet. Diese Versuche bestätigen also vollständig die Ergebnisse von E. Gumlich und E. Schmidt, denn wenn $\mathfrak{B}_{max}$ gleich bleibt, die Induktionswerte aber schneller abnehmen bei kleinen Stufenzahlen, so wird $\mathfrak{B}_{rem}$ etwas kleiner werden [das sogenannte Waltenhofensche Phänomen[1])]. $\mathfrak{H}_c$ wird ebenfalls kleiner, also muß auch der Hysteresisverlust kleiner werden für kleinere Stufenzahl. Dies dürfte zweifellos den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, denn für solche Versuche ist die magnetometrische Methode die einzig brauchbare, da sie frei von Fehlern ist, die von der magnetischen Nachwirkung oder Viskosität des Materials herrühren. Solche Verzögerungserscheinungen können aber die Resultate von ballistischen Messungen beträchtlich fälschen, wie dies auch F. Rücker selbst fand[2]).

Zusammengefaßt ergeben also die Stufenversuche: Die Koerzitivkraft wird größer mit größerer Stufenzahl, dabei ist ihre prozentuale Zunahme um so größer, je kleiner sie selbst ist.

11. Magnetisierbarkeit der Vanadiumlegierungen nach der Herstellung der Ellipsoide (A).

Zuerst seien einige für die folgenden Abschnitte geltenden Bemerkungen vorausgeschickt.

---

1) A. v. Waltenhofen, Wien. Ber. 48. p. 564. 1863 und Pogg. Ann. 120. p. 650. 1863.

2) F. Rücker, Inaug.-Diss. Halle. p. 74—106. 1905.

Die Untersuchungen führte ich bei jedem Material in jedem Zustand für zwei verschiedene maximale Feldstärken aus, nämlich für $\mathfrak{H} = 80$ Gauß, wozu das Spulenfeld infolge der entmagnetisierenden Wirkung der Ellipsoide gewöhnlich etwa 100 Gauß betragen mußte, und für $\mathfrak{H} = 30$ Gauß, um den Einfluß der maximalen Feldstärke feststellen zu können. Die hierzu notwendigen Stromstärken stellte ich für jeden Zustand durch Vorversuche fest, ebenso die nach den Überlegungen des Abschnitts 10 gewählten Zwischenwerte. Zur Aufnahme der Nullkurven benutzte ich 14 Stufen von $\mathfrak{B} = 0$ bis $\mathfrak{B}_{max}$, für die Hysteresisschleifen 16 Stufen von $+\mathfrak{B}_{max}$ bis $-\mathfrak{B}_{max}$, die gleichmäßig über die ganze Kurve verteilt wurden. Dadurch wird der Einfluß verschiedener Stufenzahlen für dieselbe Kurvenart ganz ausgeschaltet und der Einfluß der Stufenwahl immer ein ähnlicher.

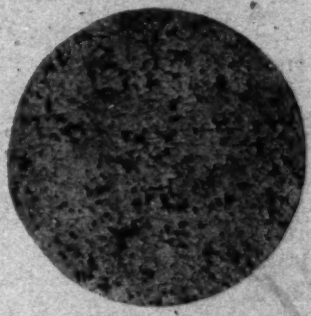
Aus den am Amperemeter und Magnetometer abgelesenen Werten habe ich mittels der in den Abschnitten 4 und 5 angegebenen Formeln (2), (3), (4), (5) und (7) die zugehörigen Werte von $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{B}$ und μ berechnet, und in Tabellen- und Kurvenform zusammengestellt. Die Koerzitivkraft $\mathfrak{H}_c$ berechnete ich aus den (2) am nächsten gelegenen Kurvenpunkten, was infolge des fast geraden Verlaufs der Kurven an dieser Stelle unbedenklich getan werden darf, die remanente Induktion $\mathfrak{B}_{max}$ und die maximale Permeabilität μ_{max} las ich aus den Kurven ab, den Hysteresisverlust E bestimmte ich durch Ausmessen der Schleife mittels eines kompensierten Planimeters von A. Ott in Kempten. Diese Zahlenwerte, sowie die wichtigsten Kurven sind den betreffenden Tabellen beigefügt.

Um eine eventuelle Unsymmetrie in der Ellipsoidform unschädlich zu machen, ließ ich jedesmal durch Umlegen beide Spitzen nacheinander zum Magnetometer hinweisen, welche Vorsichtsmaßregel sich besonders nach der Wärmebehandlung als zweckmäßig erwies, da sich die Ellipsoide hierbei etwas verzogen hatten, was aber infolge ihrer günstigen Massenverteilung gewöhnlich nur höchstens 1 Proz. Differenzen ergab, aber die $^1/_2$ Proz. betragenden maximalen Beobachtungsfehler natürlich überstieg.

Die Nullkurven wurden sofort nach vollständiger Entmagnetisierung aufgenommen und vor jeder neuen Aufnahme

wurden die Ellipsoide wieder neu entmagnetisiert. Vor der Aufnahme einer Hysteresiskurve wurde ebenfalls entmagnetisiert, dann mindestens fünfmal mit den gewählten Stufen zyklisch magnetisiert, hierauf zwei vollständige Zyklen aufgenommen, nach jeder Umlegung der Ellipsoide wurde zur Ausschaltung hierbei eventuell auftretender Änderungen wieder zweimal zyklisch magnetisiert und dann erst abgelesen.

Die Vorbehandlung des Materials bestand in zweistündigem Ausglühen bei 850°, langsamer Erkaltung, Abdrehen zu Ellipsoiden, mehrwöchigem Lagern, öfterer Magnetisierung und Entmagnetisierung.



Gefügebild der Legierung I im Zustand A in 100facher Linearvergrößerung. Ferrit (hell) u. Perlit (dunkel). Fig. 6.

Von den Mikrophotogrammen seien aus Platzersparnis hier nur die des Materials I veröffentlicht, da sie in den verschiedenen Zuständen die größten Unterschiede zeigen. I A (Fig. 6) zeigt deutlich die Kristallstruktur, die hellen Plättchen stellen Schnitte durch Ferritkristalle dar, sie bestehen aus kohlenstoffreiem Eisen, das aber Metalle wie Si, Mn und V, sowie Oxyde gelöst haben kann, die dunklen Inseln werden Perlit genannt, sie sind ein Gemenge aus Ferrit und Zementit (Fe_3C), die dunklen Punkte sind Einschlüsse, z. B. Schlacken, und Poren. Das Material II A zeigt fast nur Ferrit, während III A bei grober Kristallstruktur ziemlich viel ungleich verteilten Perlit aufweist.

Tabelle 6.

Versuchsdaten A.

Bezeichnung	Entmagnetisierungsfaktor	Volumen in cm³	Spez. Gewicht
I	0,015504	1,895	7,84
II	0,015576	1,885	7,79
III	0,015550	1,886	7,75

Tabelle 7.

Nullkurven A.

I			II			III		
$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	μ	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	μ	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	μ
1,73	327	189	1,99	169	85	1,97	231	117
2,92	835	286	3,48	456	131	3 27	520	158
4,08	1 775	435	4,86	1 115	229	4,92	1 578	319
5,12	3 240	633	6,00	2 495	416	5,83	2 530	433
5,89	4 765	807	6,73	4 000	594	6,82	3 980	583
7,22	7 005	972	7,93	6 385	804	8,16	6 080	745
9,02	9 035	1002	9,33	8 635	925	9,82	8 130	828
11,09	10 340	932	10,77	10 270	953	11,72	9 625	821
13,83	11 515	831	13,3	11 725	882	14,3	10 985	772
19,9	12 900	645	18,7	13 410	716	19,75	12 720	643
25,3	13 530	537	23,9	14 270	596	25,0	13 675	545
40,6	14 620	360	38,9	15 520	399	39,8	14 880	374
60,2	15 390	255	58,2	16 340	281	59,8	15 700	262
81,0	15 960	197	78,8	16 890	214	80,5	16 220	203
μ_{max} bei 8,4	8 400	1010	10,8	10 200	955	10,2	8 500	830

Tabelle 8.

Hysteresiskurven A für $\mathfrak{H}_{max}$ = ca. 80 Gauß.

I		II		III	
$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$
30,90	14 310	30,8	14 970	31,6	14 180
8,92	13 220	8,15	14 060	9,14	13 200
0,73	11 780	− 0,25	12 870	0,90	11 870
− 3,51	7 835	− 4,67	9 780	− 3,64	8 950
− 3,96	6 320	− 5,45	7 530	− 4,80	6 960
− 4,10	5 000	− 5,73	4 615	− 5,34	4 215
− 4,23	3 400	− 5,90	3 070	− 5,60	2 710
− 4,70	1 640	− 6,01	1 700	− 5,80	1 435
− 4,87	− 220	− 6,08	82	− 6,02	87
− 5,40	− 2 210	− 6,53	− 1 890	− 6,55	− 1 940
− 6,00	− 4 515	− 7,11	− 3 720	− 7,22	− 3 605
− 6,97	− 6 950	− 7,80	− 6 320	− 8,23	− 5 980
− 8,58	− 9 110	− 9,12	− 8 845	− 9,90	− 8 195
− 11,6	− 11 080	− 11,8	− 11 195	− 12,6	− 10 380
− 16,1	− 12 480	− 15,95	− 12 870	− 16,8	− 12 055
− 20,7	− 13 220	− 19,9	− 13 760	− 20,7	− 12 840
$\mathfrak{B}_{rem}$ . . . . =	11 440		12 920		11 530
$\mathfrak{H}_c$ . . . . . =	4,85		6,09		6,04
E . . . . . =	12 200		16 050		15 070

Tabelle 9.

Hysteresiskurven A für $\mathfrak{H}_{max}$ = ca. 80 Gauß.

I		II		III	
$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$
80,3	16 140	83,0	16 870	80,2	16 150
13,9	14 110	13,7	15 100	14,2	14 380
0,60	12 020	− 0,57	13 370	− 2,80	10 480
− 3,50	8 350	− 5,01	9 680	− 4,21	8 660
− 4,05	6 500	− 5,66	7 810	− 4,88	7 070
− 4,41	3 570	− 5,94	4 800	− 5,44	4 380
− 4,63	1 905	− 6,07	3 540	− 5,70	2 710
− 4,87	183	− 6,26	1 200	− 6,01	966
− 5,23	− 1 280	− 6,46	− 402	− 6,26	− 496
− 6,00	− 3 800	− 7,15	− 3 020	− 7,04	− 2 915
− 7,25	− 6 750	− 8,08	− 6 395	− 8,45	− 5 980
− 8,94	− 8 910	− 9,61	− 8 870	− 10,2	− 8 225
− 12,04	− 10 880	− 12,45	− 11 165	− 13,1	− 10 420
− 16,4	− 12 310	− 16,65	− 12 910	− 17,3	− 12 120
− 26,25	− 13 785	− 26,6	− 14 580	− 27,1	− 13 760
− 46,3	− 15 065	− 47,2	− 15 900	− 47,3	− 15 120
$\mathfrak{B}_{rem}$	= 11 720		13 540		12 460
$\mathfrak{H}_c$	= 4,91		6,41		6,18
E	= 17 100		22 800		22 100

Aus diesen Tabellen und den nach ihnen gezeichneten Kurven für den Zustand A ist ersichtlich, daß I die höchste Permeabilität $\mu_{max} = 1010$ besitzt, von $\mathfrak{B} = 10000$ und von $\mathfrak{B} = 13200$ an liegen aber die Permeabilitätskurven von II und III höher, ihre Nullkurven liegen von $\mathfrak{H} = 10{,}8$ und $\mathfrak{H} = 21{,}3$ an höher, die höchste Induktion erreicht II mit 16750 bei 80 Gauß. Die maximalen Permeabilitäten von II und III sind um 5,4 Proz. und 18 Proz. kleiner als bei I, die maximalen Induktionen aber um 5 Proz. und 2 Proz. größer. Die remanente Induktion ist bei II mit 12460 um 15 Proz. und bei III um 3 Proz. höher als bei I. Die Koerzitivkraft ist bei II um 31 Proz. und bei III um 26 Proz. höher als bei I (4,9 Gauß). Der Hysteresisverlust ist bei II um 33 Proz. und bei III um 29 Proz. größer als bei I (17 100 Erg/cm³).

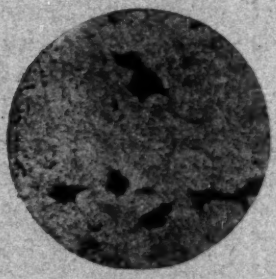
Zusammenfassend läßt sich also sagen: Material I ist magnetisch am weichsten, II zeigt die höchste maximale und remanente Induktion, III hält sich jeweils zwischen I und II.

Da J. J. Lonsdale eine Legierung mit 3,5 Proz. V, 0,6 Proz. C, 0,2 Proz. Mn und einer Spur von Si untersucht

hat, so kommt zum Vergleich in erster Linie mein Material III in Betracht, da es eine ähnliche Zusammensetzung besitzt. Ich gebe hier aus seinen Tabellen und Kurven die wichtigsten Werte, die der Stahlring gleich nach seiner Herstellung besaß, wieder und füge in Klammern die in bezug auf diese Werte berechneten prozentualen Differenzen der Legierung III an, dabei möge ein + bzw. −-Zeichen bedeuten, daß die Werte von III um soviel Prozente größer bzw. kleiner sind als die von Lonsdale angegebenen Zahlen. Bei ihm ist z. B. $\mu_{max} = 425$ bei $\mathfrak{H} = 20{,}5$ (+ 96 Proz., bei $\mathfrak{H} = 10{,}2$), für $\mathfrak{H} = 80$ wird $\mathfrak{B}_{max} = 14000$ (+ 16 Proz.), $\mathfrak{B}_{rem} = 11000$ (+ 13 Proz.), $\mathfrak{H}_c = 13$ (− 52 Proz.), $E = 56500$ (− 61 Proz.). Die Zahlen zeigen klar, daß unter der Annahme richtiger Messungen J. J. Lonsdale ein magnetisch ziemlich schlechtes Material besaß, der Vanadiumgehalt kann aber nicht die Ursache hiervon gewesen sein.

12. **Magnetisierbarkeit der ausgeglühten Legierungen (B).**

Um das Material von der durch das Abdrehen bedingten mechanischen Härtung zu befreien, und um zugleich den Einfluß eines abermaligen Ausglühens festzustellen, schickte ich die Legierungen im März 1918 der Versuchsanstalt der Friedr. Krupp A.-G. mit dem Wunsch, sie so zu behandeln, daß sie magnetisch möglichst weich würden, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. Sie wurden nun 1 Stunde bei 900° geglüht und innerhalb 18 Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt. Beides geschah im Stickstoffstrom, trotzdem oxydierte sich das Material ein wenig, die Oxydschicht wurde mit Schmiergelpapier entfernt. Nach dem Wiedereintreffen untersuchte ich die Stähle sofort.



Gefügebild der Legierung I im Zustand B in 100facher Linearvergrößerung. Ferrit (hell) und Perlit (dunkel).

Fig. 7.

Das Mikrophotogramm I B (Fig. 7) zeigt Ferrit und große Perlitinseln, von denen jede etwa 0,8—0,9 Proz. C enthält; II B zeigt große Ferritkristalle, aber nur wenig Perlit, der Kohlenstoff ist hier wahrscheinlich zu einem großen Teil an

das Vanadium allein gebunden; III B zeigt feinere und etwas homogenere Struktur als III A, der perlitische Anteil scheint etwas zurückgegangen zu sein, was wohl auf Rechnung des Vanadiums zu setzen wäre, ferner sind viele Einschlüsse vorhanden.

Der große Einfluß einer Wärmebehandlung auf die Magnetisierbarkeit ist seit langem bekannt, im großen ganzen ist man aber trotz vieler Untersuchungen bis vor kurzem nicht über die einfachsten Erfahrungstatsachen hinaus gekommen. Man wußte eigentlich nur, daß das sogenannte „Ausglühen" jedes Material magnetisch weicher mache, wobei man annahm, daß der Grund hierfür in Strukturänderungen bestehe, man war sich aber über diese selbst und über den Einfluß der Höhe der Glühtemperatur, der Dauer des Glühens, der Art der Abkühlung, der umgebenden Atmosphäre und des Drucks derselben nicht im klaren, was auch darin seinen Grund haben mag, daß diese Einflüsse wieder von der chemischen Zusammensetzung und der Art der Herstellung des Materials wesentlich modifiziert werden. Bis jetzt war es daher allein die hüttenmännische Erfahrung, was den Ausschlag geben konnte. Im letzten Jahrzehnt sind nun über obige Fragen in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit Unterstützung der Technik umfassende Versuche angestellt worden, wobei auch die mikrophotographischen Untersuchungsergebnisse in weitem Umfang in den Kreis der Betrachtungen gezogen wurden. So behandelt z. B. der soeben erschienene erste Teil der Abhandlung[1]) den Einfluß der chemischen Zusammensetzung und der thermischen Vorbehandlung auf die Magnetisierbarkeit, den Widerstand und die Dichte der C-, Si-, Al- und Mn-Legierungen.

Aus diesen Versuchen dürfte mit Sicherheit hervorgehen, daß die Verbesserung der magnetischen Eigenschaften, oder was dasselbe ist, die Verminderung der Ummagnetisierungsarbeit, durch das Ausglühen in erster Linie eine Folge der Austreibung der vorhandenen Gase, nämlich C, O, H, N, CO, CO_2 ist, wobei sich die Überlegenheit der Glühung im Vakuum

1) Wiss. Abh. der Phys.-Techn. Reichsanstalt. 4. Heft 3. p. 267 bis 420. 1918.

herausstellte, während die mit dem Glühen verbundene Vergrößerung der Kristallkörner einen verschlechternden Einfluß haben soll.

Für meine Legierungen ergibt sich also auf Grund ihrer thermischen Vorbehandlung und ihrer Mikrophotogramme, daß die Verbesserung durch das zweite Ausglühen nicht sehr erheblich sein kann, denn die zwei gefährlichsten Gase, C und O, sind durch das Vanadium in beträchtlichem Maße unschädlich gemacht, der Wegfall der mechanischen Härtung, der bei den spitz auslaufenden Ellipsoiden stärker ins Gewicht fällt, als bei Stäben, dürfte aber in Betracht kommen.

Ich lasse nun die Versuchsdaten und die Messungsergebnisse folgen.

Tabelle 10.

Versuchsdaten B.

Bezeichnung	Entmagnetisierungsfaktor	Volumen in cm^3	Spez. Gewicht
I	0,015234	1,848	7,81
II	0,015355	1,845	7,79
III	0,015386	1,849	7,74

Tabelle 11.

Nullkurven B.

I			II			III		
$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	μ	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	μ	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	μ
1,75	285	163	1,83	209	114	1,76	266	151
2,81	876	312	3,23	528	164	3,06	618	202
3,63	2 080	573	4,47	1 360	304	4,45	1 367	307
4,42	3 730	842	5,32	2 970	558	5,45	2 865	526
5,23	5 330	1020	5,92	4 705	794	6,14	4 460	743
6,38	7 630	1195	6,65	7 350	1100	7,04	7 025	998
8,80	9 640	1185	8,00	9 780	1225	8,58	9 280	1082
10,17	11 030	1084	9,60	11 440	1190	10,4	10 740	1035
12,9	12 230	946	12,1	12 805	1061	13,15	11 920	907
18,7	13 660	731	18,0	14 220	790	19,2	13 170	685
24,05	14 375	598	23,45	14 770	630	24,7	13 720	557
39,1	15 470	395	38,7	15 700	406	39,95	14 640	366
58,65	16 220	274	58,35	16 360	282	59,75	15 290	256
79,6	16 780	211	79,4	16 850	212	80,7	15 800	196
μ_{max} bei 7,1	8 500	1210	8,4	10 300	1230	8,8	9 500	1085

Tabelle 12.

Hysteresiskurven B für $\mathfrak{H}_{max}$ = ca. 80 Gauß.

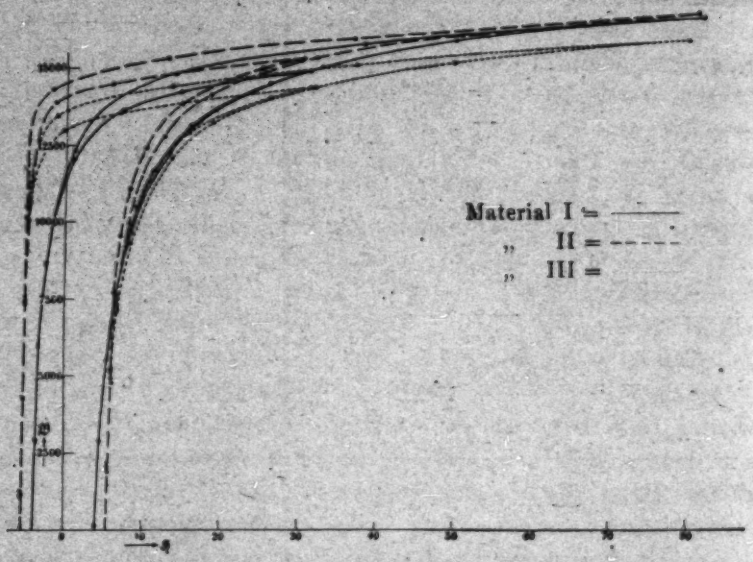
I		II		III	
$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$
31,55	14 920	30,65	15 330	31,55	14 420
14,93	14 260	14,0	14 825	15,0	13 880
7,30	13 640	6,02	14 520	7,00	13 530
1,11	12 050	— 1,33	13 910	— 0,26	12 975
— 2,24	8 605	— 4,65	10 070	— 4,71	10 425
— 3,20	6 010	— 5,01	7 610	— 4,97	7 340
— 3,56	2 940	— 5,24	4 310	— 5,19	4 235
— 3,97	— 116	— 5,43	1 145	— 5,37	1 090
— 4,66	— 2 890	— 5,62	— 2 055	— 5,70	— 1 960
— 5,57	— 5 480	— 5,82	— 5 130	— 6,07	— 4 930
— 6,55	— 7 605	— 6,41	— 7 720	— 6,60	— 7 385
— 7,85	— 9 210	— 7,19	— 9 550	— 7,70	— 9 080
— 9,42	— 10 515	— 8,39	— 11 080	— 9,15	— 10 480
— 11,6	— 11 730	— 10,4	— 12 420	— 11,3	— 11 670
— 16,1	— 13 140	— 15,0	— 13 825	— 16,0	— 12 920
— 26,25	— 14 540	— 25,3	— 15 030	— 26,3	— 14 075
$\mathfrak{B}_{rem}$	= 11 330		14 080		13 000
$\mathfrak{H}_c$	= 4,00		5,50		5,49
E	= 10 970		14 570		13 880

Tabelle 13.

Hysteresiskurven B für $\mathfrak{H}_{max}$ = ca. 80 Gauß.

I		II		III	
$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$
82,3	16 750	81,6	16 850	80,4	15 920
38,4	15 810	37,1	16 010	37,4	15 130
14,25	14 815	13,25	15 320	13,7	14 440
1,18	12 330	— 1,66	14 335	— 1,00	13 460
— 2,25	8 690	— 4,89	10 160	— 4,85	10 490
— 3,20	6 020	— 4,98	7 460	— 5,07	7 410
— 3,57	2 930	— 5,28	4 270	— 5,27	4 300
— 4,02	— 124	— 5,49	1 035	— 5,52	1 230
— 4,68	— 2 920	— 5,67	— 2 180	— 5,75	— 1 880
— 5,60	— 5 470	— 6,02	— 5 240	— 6,16	— 4 770
— 6,71	— 7 615	— 6,76	— 7 665	— 6,83	— 7 130
— 8,62	— 9 660	— 8,17	— 9 960	— 8,55	— 9 310
— 13,45	— 12 280	— 12,7	— 12 775	— 13,7	— 12 070
— 19,4	— 13 660	— 18,7	— 14 160	— 18,9	— 13 240
— 33,0	— 15 035	— 32,8	— 15 340	— 32,2	— 14 425
— 51,25	— 15 910	— 51,0	— 16 080	— 50,05	— 15 175
$\mathfrak{B}_{rem}$	= 11 600		14 530		13 610
$\mathfrak{H}_c$	= 4,01		5,55		5,60
E	= 16 000		20 100		19 800

Bei dem folgenden Vergleich der Messungsergebnisse füge ich in Klammern in Prozenten die Zu- bzw. Abnahme der Werte bei, bezogen auf den Zustand A. Diesmal hat II die höchste Permeabilität $\mu_{max} = 1230$ (+ 30 Proz.), aber bis $\mathfrak{B} = 9000$ liegt die Permeabilitätskurve von I höher, sein μ_{max} ist 1210 (+ 20 Proz.), III liegt am tiefsten, doch nimmt auch μ_{max} = 1085 gegen A um 31 Proz. zu. Die Nullkurve II liegt von $\mathfrak{H} = 7{,}5$ an am höchsten. Die maximale Induktion von II für $\mathfrak{H} = 80$



Hysteresiskurven nach dem Ausglühen (Zustand B).

Fig. 8.

bleibt dieselbe wie bei A, bei I steigt sie um 4 Proz., bei III fällt sie um 2 Proz. $\mathfrak{B}_{rem}$ ist bei II mit 14 530 (+ 7,3 Proz.) wieder am höchsten, und um 25 bzw. 17 Proz. größer als bei I (− 1 Proz.) bzw. III (+ 9 Proz.). Solche hohen Remanenzen werden gewöhnlich sofort nach dem Ausglühen beobachtet, doch wird nach einigem Lagern des Materials das steile Knie der Hysteresisschleife (Fig. 8) wieder etwas flacher. $\mathfrak{H}_c$ bleibt bei I mit 4,0 (− 18 Proz.) am kleinsten, bei II ist $\mathfrak{H}_c$ um 39 Proz. (− 13 Proz.) und bei III um 40 Proz. (− 9,4 Proz.) höher als bei I. Der Hysteresisverlust E ist bei I mit 16 000

(– 6,4 Proz.) am geringsten, bei II um 26 Proz. (+ 12 Proz.) und bei III um 24 Proz. (– 10,4 Proz.) größer.

Es ergibt sich also:

Das Ausglühen hat alle drei Materialien verbessert, und zwar am meisten die Permeabilität, doch sind die Differenzen lange nicht so beträchtlich, wie sie sonst schon beobachtet wurden. Material I ist wiederum das weichste, II besitzt die höchsten Werte von μ_{max}, $\mathfrak{B}_{max}$, $\mathfrak{B}_{rem}$, III hat sich am wenigsten geändert und ist daher an die letzte Stelle gerückt.

Diese Ergebnisse stehen in direktem Widerspruch zu den Messungen von J. J. Lonsdale an seiner bei etwa 925° geglühten und langsam abgekühlten Legierung, denn er sagt, daß diese Prozedur seinen „Stahl" härter gemacht habe. Nach dem Einfluß, den das Vanadium auf die Legierung ausübt, kann es kaum als Ursache dieser auffallenden Wirkung des Ausglühens in Betracht kommen. Zum Vergleich lasse ich nun seine Werte folgen und füge wie in Abschnitt 11 in Klammern die prozentualen Unterschiede für mein ähnlich legiertes Material III an: $\mu_{max} = 310$ bei $\mathfrak{H} = 27$ (+ 250 Proz., bei $\mathfrak{H} = 8{,}8$), für $\mathfrak{H} = 80$ wird $\mathfrak{B}_{max} = 13\,300$ (+ 20 Proz.), $\mathfrak{B}_{rem} = 9\,150$ (+ 49 Proz.), $\mathfrak{H}_c = 17{,}6$ (– 68 Proz., also nur ein Drittel seines Wertes), $E = 64\,000$ (– 69 Proz.). Vergleicht man diese Zahlen mit denen des Abschnitts 11, so findet man, daß das Ausglühen dieses Material tatsächlich magnetisch noch schlechter gemacht hat, da bei III aber das entgegengesetzte der Fall ist, so resultieren natürlich solch große Differenzen. Ob und inwieweit nun eine falsche Wärmebehandlung die Schuld an dieser Verschlechterung trägt, läßt sich aus seinen kurzen Angaben nicht ersehen.

13. Magnetisierbarkeit der abgeschreckten Legierungen (C).

Da neben der Gewinnung eines magnetisch sehr weichen Materials auch die eines sehr harten notwendig ist, so pflegt man alle Eisenlegierungen auf ihre Härtbarkeit zu untersuchen. Das bequemste Mittel zum Härten ist der Kohlenstoff, da er aber dabei Zementit Fe_3C bildet und dieser nur eine Sättigungsintensität von 12 500 hat gegen 20 000 des Perlits und 21 600 des reinen Eisens[1]), so ist er nicht sehr rationell. Nun ver-

1) E. Gumlich, Ferrum. 10. p. 36. 1912.

leiht Wolframkarbid W_2C dem Eisen ebenfalls ein sehr starres Kleingefüge (auf dessen Bedeutung G. Mars[1]) hingewiesen hat), beläßt aber das Eisen in größerem Prozentsatz in seiner hohen Magnetisierbarkeit, deshalb werden die Magnetstähle in Friedenszeiten mit Wolfram legiert, ähnliche Dienste leisten übrigens bekanntlich auch Chrom und Molybdän[2]), welche derselben Gruppe des Periodischen Systems angehören wie Wolfram. Außer der chemischen Zusammensetzung des Materials hat natürlich auch der Härtungsprozeß selbst Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften.

Gefügebild der Legierung I im Zustand C in 250 facher Linearvergrößerung. Ferrit (hell) und Martensit (nadelig).

Fig. 9.

Zur Erzielung einer Härtung wurden die drei Legierungen bis 900° erhitzt und dann in Wasser abgeschreckt. Daraufhin wurden sie wieder untersucht.

Das Gefügebild I C (Fig. 9) zeigt neben wenig Ferrit den nach längerem Ätzen nadelig erscheinenden Martensit, also tatsächlich einen Gefügebestandteil von gehärtetem Material. II C zeigt fast dasselbe Aussehen, wie in geglühtem Zustand, eine Härtung ist daher nicht wahrzunehmen. III C zeigt wieder Ferrit und Perlit, das Gefüge ist gröber geworden, eine Härtung ist ebenfalls nicht festzustellen.

Tabelle 14.

Versuchsdaten C.

Bezeichnung	Entmagnetisierungsfaktor	Volumen in cm^3	Spez. Gewicht
I	0,015230	1,848	7,82
II	0,015377	1,847	7,78
III	0,015395	1,849	7,7?

1) G. Mars, Stahl und Eisen. 29. p. 1770. 1909; und Die Spezialstähle. p 268 und 304. 1912.

2) Mme. S. Curie, Bull. de la Soc. d'Encouragement. p. 36, 54 und 56. 1897; Compt. Rend. 125. p. 1165. 1897.

Tabelle 15.

Nullkurven C.

I			II			III		
$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	μ	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	μ	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	μ
1,87	207	111	1,89	185	98	1,87	213	114
3,32	480	145	3,40	504	148	3,34	478	144
5,09	952	187	4,81	1 210	251	4,90	1 143	235
6,95	1 350	194	5,87	2 264	385	6,07	2 138	352
9,50	2 060	217	7,43	3 810	512	7,63	3 682	483
12,2	2 810	230	9,11	5 460	599	9,35	5 315	569
15,4	3 860	250	11,4	7 155	630	11,75	6 990	595
18,05	4 640	257	13,45	8 400	624	13,8	8 190	593
21,1	5 760	278	16,15	9 685	600	16,6	9 405	567
25,55	7 650	300	21,4	11 520	539	22,1	11 120	503
30,25	9 425	310	26,2	12 730	486	27,4	12 250	445
42,8	12 320	288	40,2	14 760	367	41,45	13 990	336
61,05	14 400	236	59,3	15 950	269	60,9	15 060	247
81,2	15 460	190	80,1	16 600	207	82,0	15 690	192
μ_{max} bei 30,8	9 600	310	12,0	7 500	630	12,5	7 500	595

Tabelle 16.

Hysteresiskurven C für $\mathfrak{H}_{max}$ = ca. 30 Gauß.

I		II		III	
$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$
32,7	10 430	29,1	13 360	29,8	12 800
18,85	9 630	14,9	12 710	15,65	12 100
6,79	8 460	5,80	11 240	4,40	10 330
1,77	7 765	1,57	10 020	− 0,29	8 770
− 2,20	6 520	− 1,54	8 620	− 3,08	6 710
− 5,76	4 810	− 4,24	6 040	− 4,80	3 910
− 8,63	3 170	− 4,92	4 020	− 5,66	1 200
− 12,0	1 330	− 5,42	1 925	− 7,10	− 2 420
− 15,95	− 911	− 6,58	− 1 550	− 10,05	− 5 760
− 19,0	− 2 835	− 8,29	− 3 750	− 12,8	− 7 880
− 21,4	− 4 630	− 10,1	− 5 645	− 15,6	− 9 315
− 23,3	− 5 990	− 12,7	− 8 030	− 18,1	− 10 220
− 25,6	− 7 700	− 15,3	− 9 550	− 21,3	− 11 160
− 27,8	− 8 810	− 20,8	− 11 540	− 24,1	− 11 790
− 30,15	− 9 680	− 25,0	− 12 620	− 26,85	− 12 300
$\mathfrak{B}_{rem}$ . . . . =	7 230		9 360		8 650
$\mathfrak{H}_c$ . . . . . =	14,4		6,05		6,10
$\mathfrak{E}$ . . . . . =	20 040		14 220		13 190

Tabelle 17.

Hysteresiskurven C für $\mathfrak{H}_{max}$ = ca. 80 Gauß.

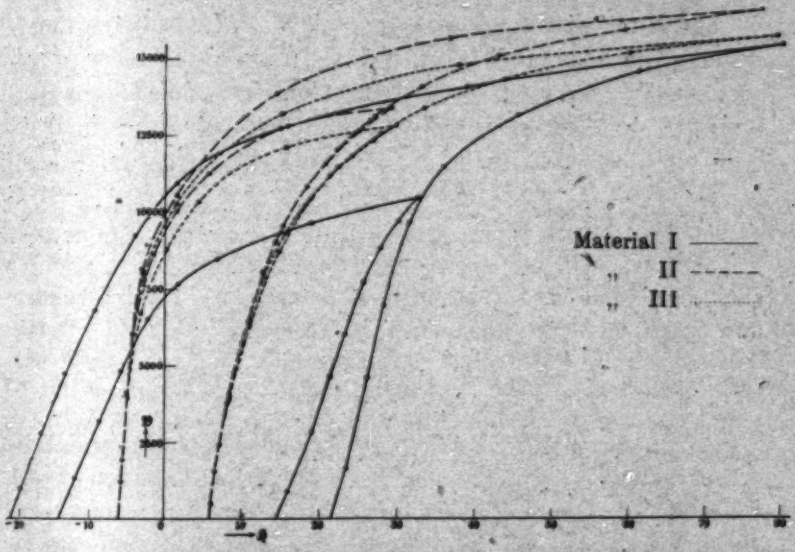
I		II		III	
$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$
80,6	15 440	77,7	16 570	79,8	15 700
39,0	14 080	36,8	15 630	37,95	14 780
15,9	12 780	14,45	13 860	15,25	13 200
1,54	10 940	1,54	10 540	1,65	10 270
− 3,93	9 250	− 3,08	8 150	− 2,79	7 960
− 9,28	6 805	− 4,93	4 030	− 5,03	4 105
− 13,4	4 720	− 6,18	− 520	− 6,30	− 463
− 16,75	2 785	− 8,53	− 3 980	− 8,55	− 3 870
− 19,8	991	− 10,9	− 6 420	− 10,95	− 6 280
− 23,4	− 1 655	− 14,4	− 9 010	− 14,85	− 8 710
− 26,2	− 4 565	− 18,4	− 10 800	− 18,9	− 10 435
− 28,2	− 6 945	− 22,1	− 12 010	− 22,4	− 11 450
− 31,55	− 9 660	− 27,0	− 13 100	− 27,8	− 12 540
− 36,05	− 11 460	− 33,05	− 14 070	− 33,45	− 13 360
− 45,7	− 13 130	− 43,05	− 15 080	− 44,0	− 14 330
− 61,55	− 14 565	− 59,65	− 15 900	− 60,3	− 15 175
$\mathfrak{B}_{rem}$ . . . . =	10 520		9 900		9 620
$\mathfrak{H}_c$ . . . . . =	21,4		6,08		6,12
$\mathfrak{E}$ . . . . . =	41 180		19 330		18 130

Auch diesmal füge ich beim Vergleich der Ergebnisse die prozentualen Zu- und Abnahmen der Werte bei, bezogen auf den Zustand A. Die Permeabilitätskurven verlaufen nicht ganz gleichmäßig, was auf Inhomogenitäten schließen läßt, wie sie manchmal durch eine Härtung hervorgerufen werden. Diesmal zeigt Material I die niederste Permeabilitäts- und Nullkurve, II wieder die höchste. Die Größe der magnetischen Härte ist am deutlichsten aus den Hysteresisschleifen zu erkennen (Fig. 10), sie ist bei I von mittlerer Größe, bei II und III aber kaum beachtenswert. Die maximale Permeabilität von I ist 310 (− 69 Proz.), bei II und III ist sie um 103 Proz. (− 34 Proz.) und 90 Proz. (− 28 Proz.) höher. Die Induktion nimmt auch bei I für größere Felder so rasch zu, daß für $\mathfrak{H} = 80$ die früheren Werte schon fast erreicht sind. $\mathfrak{B}_{rem}$ ist bei I noch 10 520 (− 10 Proz.), bei II und III um 6 Proz. (− 27 Proz.) und 8,6 Proz. (− 23 Proz.) niedriger. $\mathfrak{H}_c$ ist bei I 21,4 (+ 340 Proz.),

bei II um 71 Proz. (– 5 Proz.) und bei III ebenfalls um 71 Proz. (– 1 Proz.) kleiner. E ist bei I auf 41 180 (+ 140 Proz.) gestiegen, bei II und III um 51 Proz. (– 15 Proz.) und 56 Proz. (– 18 Proz.) geringer.

Das Ergebnis ist somit:

Durch das Abschrecken ist nur das Material I wesentlich gehärtet worden, bei II und III ist der Einfluß des Ausglühens teilweise nicht einmal mehr rückgängig gemacht worden, von



Hysteresiskurven nach dem Abschrecken (Zustand C).

Fig. 10.

einer magnetischen Härte kann also nicht die Rede sein. Die magnetische Untersuchung hat daher bestätigt, daß ein größerer Vanadiumgehalt eine Härtung verhindert.

Dies rührt jedenfalls davon her, daß das Vanadium sich mit dem Kohlenstoff verbindet und dadurch den Einfluß des Abschreckens erheblich vermindert.

Bei der Rücksendung der abgeschreckten Legierungen teilte mir übrigens die Versuchsanstalt der Firma Krupp mit,

daß ihre auf Grund der J. J. Lonsdaleschen Angaben unternommenen Versuche, Vanadium zur Herstellung permanenter Magnete zu verwenden, völlig ergebnislos verliefen, da die Härtung selbst bei einem Material von derselben chemischen Zusammensetzung wie das von Lonsdale nicht gelang.

Es steht deshalb außer Zweifel, daß Vanadium allein zur Herstellung von Magnetstahl unbrauchbar ist. Überhaupt kann von einem *Vanadium-„Stahl"* in magnetischer Hinsicht unter diesen Umständen kaum gesprochen werden.

Auch mit dieser Feststellung steht J. J. Lonsdales Untersuchung im glatten Widerspruch. Seine Werte für den gehärteten Zustand und die prozentualen Unterschiede von III C sind: $\mu_{max} = 122$ für $\mathfrak{H} = 70$ (+ 390 Proz. für $\mathfrak{H} = 12{,}5$), für $\mathfrak{H} = 80$ wird $\mathfrak{B}_{max} = 9500$ (+ 65 Proz.), $\mathfrak{B}_{rem} = + 7000$ (+ 37 Proz.), $\mathfrak{H}_c = 42$ (− 86 Proz., also nur $^1/_7$ seines Wertes), $E = 95000$ (− 81 Proz.).

Wenn man sich seine merkwürdigen Zahlen zu erklären sucht, so kann man möglicherweise daran denken, daß bei dem aus Eisen und Ferrovanadium hergestellten Ring das V teils direkt, teils in Form eines Doppelkarbids an das Fe gebunden war, wobei eine größere Menge C vom Vanadium unbelästigt blieb und die Härtung ermöglichte. Hierfür sprechen auch die nur Perlit und Martensit, aber kein Ferrit zeigenden Mikrophotogramme Lonsdales. Auf jeden Fall hat das Vanadium seine eigentlichen metallographischen Eigenschaften hier nicht gezeigt. Inwieweit eine mangelhafte Herstellungsweise und eine unzweckmäßige Wärmebehandlung an der durchweg niederen Magnetisierbarkeit schuld sind, läßt sich aus seinen Angaben leider nicht ersehen. So wäre einerseits durch den geringen Gehalt an freiem Fe die schlechte Magnetisierbarkeit und andererseits durch einen hohen C-Gehalt die magnetische Härte erklärbar.

14. Magnetisierbarkeit der abermals geglühten Legierungen (D) und Zusammenstellung der Messungsergebnisse.

Um festzustellen, in wieweit die Wirkung des Abschreckens wieder rückgängig gemacht werden kann, ließ ich die Le-

gierungen wie früher (bei B, Abschnitt 12) eine Stunde bei 900° im Stickstoffstrom glühen und langsam erkalten.

Die Prüfung ergab schon bei den Vorversuchen, daß die Magnetisierbarkeit nicht nur bei II und III, sondern auch bei I wieder ebenso groß war, wie beim ausgeglühten Zustand B. Da sich also nichts Neues dabei ergeben konnte, so unterließ ich die ausführliche Untersuchung.

J. J. Lonsdale findet nach dem abermaligen Ausglühen seiner Legierung, daß die Härtung etwas zurückging, doch werden die früheren Werte nicht mehr erreicht. Dies ist bei seinem Material, bei dem das erste Ausglühen schon verschlechternd wirkte, nicht sehr erstaunlich. Auf jeden Fall kann auch diese Erscheinung nicht durch das Vanadinm bedingt sein.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß der Einfluß des Vanadiums auf die Magnetisierbarkeit des Eisens ein solcher ist, wie er auf Grund seiner metallographischen Eigenschaften erwartet werden konnte: Es wirkt in geringen Mengen durch Bindung von Kohlenstoff und Sauerstoff günstig und verhindert in größeren Mengen eine Härtung, ja überhaupt eine wesentliche Änderung der magnetischen Eigenschaften durch thermische Behandlung. Die von J. J. Lonsdale aus seinen Messungen gezogenen Schlüsse sind sämtlich als hinfällig zu betrachten, insbesondere können die Vergleiche mit anderen Legierungen, besonders Magnetstählen nicht aufrecht erhalten werden.

Da meine untersuchten Legierungen sich weder durch besonders leichte oder hohe Magnetisierbarkeit, noch durch magnetische Härte auszeichnen, so kann ich davon absehen, sie mit andern Legierungen zu vergleichen. Doch seien zum Schluß die wichtigsten Messungsergebnisse mit den gewählten Abkürzungen tabellarisch zusammengestellt.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß bei den Eisen-Vanadiumlegierungen μ_{max} erst bei verhältnismäßig hohen Feldstärken erreicht wird, ferner verlaufen auch die Nullkurven bis etwa 3 Gauß ziemlich flach, um dann rasch anzusteigen.

Tabelle 18.

Messungsergebnisse der Nullkurven.

Material	Zustand	$\mathfrak{H}_{max}$	$\mathfrak{B}_{max}$	μ_{max}	bei $\mathfrak{B}$	und $\mathfrak{H}$
I	A	81,0	15 960	1 010	8 400	8,4
	B	79,6	16 780	1 210	8 500	7,1
	C	81,2	15 460	310	9 600	30,8
II	A	78,8	16 890	955	10 200	10,8
	B	79,4	16 850	1 230	10 300	8,4
	C	80,1	16 600	630	7 500	12,0
III	A	80,5	16 220	830	8 500	10,2
	B	80,7	15 800	1 085	9 500	8,8
	C	82,0	15 690	595	7 500	12,5

Tabelle 19.

Messungsergebnisse der Hysteresisschleifen.

Material	Zustand	$\mathfrak{H}_{max}$	$\mathfrak{B}_{max}$	$\mathfrak{B}_{rem}$	$\mathfrak{H}_c$	E
I	A	30,9	14 310	11 440	4,85	12 200
	B	31,55	14 920	11 330	4,00	10 970
	C	32,7	10 430	7 230	14,4	20 040
	A	30,3	16 140	11 720	4,91	17 100
	B	32,3	16 750	11 600	4,01	16 000
	C	30,6	15 440	10 520	21,4	41 180
II	A	30,8	14 970	12 920	6,09	16 050
	B	30,65	15 330	14 080	5,50	14 570
	C	29,1	13 360	9 360	6,05	14 220
	A	33,0	16 870	13 540	6,41	22 800
	B	31,6	16 850	14 530	5,55	20 100
	C	77,7	16 570	9 900	6,08	19 330
III	A	31,6	14 180	11 530	6,04	15 070
	B	31,55	14 420	13 000	5,49	13 880
	C	29,8	12 800	8 650	6,10	13 190
	A	30,2	16 150	12 460	6,13	22 100
	B	30,4	15 920	13 610	5,60	19 800
	C	79,8	15 700	9 620	6,12	13 130

15. Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind:

1. Bau eines Torsionsmagnetometers, das folgende Vorteile besitzt: Weitgehende Störungsfreiheit, kleine und starke Magnetsysteme, günstig wählbare Luftdämpfung, Transport-

fähigkeit und bequeme Aufstellung, einfache mechanische Konstruktion, geringe Herstellungskosten, höchste Empfindlichkeit und größter Verwendungsbereich.

2. Bei stufenweiser Magnetisierung ist für kleine Feldstärken die Größe der Stufen von Einfluß auf die Größe der erreichten Induktionswerte, die letzteren werden umso höher, je größer die Stufen sind. Für mittlere Felder ist der Einfluß geringer und für große verschwindet er ganz. Die Stufenfolge muß daher bei vergleichenden Messungen an verschiedenem Untersuchungsmaterial für kleine Feldstärken ähnlich gewählt werden.

3. Die Koerzitivkraft wird größer mit kleiner werdenden Stufen, dabei nimmt sie prozentual umso mehr zu, je kleiner sie selbst ist.

4. Der Einfluß des Vanadiums auf die Magnetisierbarkeit des Eisens kann insofern ein günstiger genannt werden, als Vanadium eine große Verwandschaft zum Kohlenstoff und Sauerstoff hat und sich deshalb leicht mit diesen Gasen verbindet, wodurch ihr Einfluß auf die Magnetisierbarkeit des Eisens in seiner Schädlichkeit gemildert wird. Die maximale Permeabilität tritt aber erst bei verhältnismäßig großer Feldstärke auf.

5. Durch Ausglühen werden die Vanadiumlegierungen magnetisch etwas weicher.

6. Eine Härtung von Legierungen mit höherem Vanadiumgehalt ist unmöglich, daher können sie auch zur Herstellung permanenter Magnete nicht in Betracht kommen.

7. Die von J. J. Lonsdale aus seinen Messungen gezogenen Schlüsse über den Einfluß des Vanadiums auf die Magnetisierbarkeit des Eisens sind sämtlich als hinfällig zu betrachten, insbesondere gilt dies auch für seine Vergleiche mit anderen Legierungen, wie z. B. mit den üblichen Magnetstählen.

Es möge mir noch gestattet sein, Herrn Professor Dr. K. R. von Koch meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das wohlwollende Interesse, das er für die vorliegende Arbeit

zeigte, und für die Bereitwilligkeit, mit der er mir die Mittel des Instituts und der Robert Bosch-Stiftung zur Ausführung der Arbeit zur Verfügung stellte.

Ferner möchte ich nicht versäumen, auch Herrn Dr. H. Hörig an dieser Stelle für manchen praktischen Wink, den er mir gegeben hat, bestens zu danken.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Oktober 1918.

(Eingegangen 5. Mai 1919.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur [illegible], Wetzlar 0

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

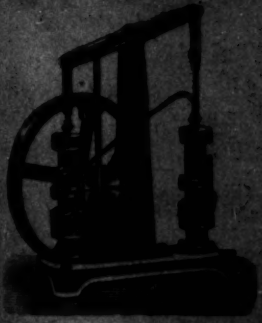
System Pfeiffer, D. R. P. — System Gaede, D. R. P. angemeldet

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neu-konstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D. R. P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D. R. P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D. R. P.



Alle Arten von Luftpumpen;

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieber-Luftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 $^{m}/_{m}$ Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Hebelapparate.

Inhalt.

Seite

1. R. Bär. Über eine Methode zur Bestimmung des Dichte von mikroskopischen und ultramikroskopischen Partikeln; ein Beitrag zur Frage nach der Existenz des Elektrons 393
2. Reinhold Fürth. Zur Beweglichkeitsbestimmung nach der Brownschen Bewegung an einem Einzelteilchen. I 409
3. K. Schreiber. Über elektrometrische Untersuchungen . . . 425
4. H. Seemann. Eine fokussierende röntgenspektroskopische Anordnung für Kristallpulver 455
5. M. v. Laue. Über die Wirkungsweise der Verstärkerröhren . 465

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichneten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für die verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls gewünscht, mehr geliefert werden, so muß dies bei Rücksendung der ersten Korrekturbogen an die Druckerei auf diesen unter Beifügung bemerkt werden. Alle weiteren, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in den Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren später möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskripts recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bilder sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den Fortschritten der Physik üblichen Form mit Angabe der Nummer und Verfassers der Arbeit, Seiten- und Jahrzahl anzufertigen.

1919. № 13.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 59.

1. *Über eine Methode zur Bestimmung der Dichte von mikroskopischen und ultramikroskopischen Partikeln; ein Beitrag zur Frage nach der Existenz des Elektrons;*

von R. Bär.

§ 1. Bekanntlich haben Ehrenhaft und seine Schüler aus Beobachtungen an ultramikroskopischen Partikeln auf elektrische Ladungen bis herab zu $8 \cdot 10^{-13}$ elektrostatische Einheiten geschlossen, während aus den Experimenten Millikans an mikroskopischen Partikeln die Existenz eines unteilbaren Elektrizitätsatoms von $4{,}774 \cdot 10^{-10} \pm 0{,}005$ elektrostatischen Einheiten folgt. Um diese Ergebnisse miteinander in Einklang zu bringen, war von verschiedenen Seiten die Meinung ausgesprochen worden, daß die Ehrenhaftschen Versuchsresultate vermutlich in der Hauptsache durch folgende zwei Fehlerquellen gefälscht seien:

1. Das von Ehrenhaft verwendete Stokes-Cunninghamsche Widerstandsgesetz ist bei Kugeln vom Radius $2\text{—}100 \cdot 10^{-6}$ cm nicht mehr gültig.

2. Die beobachteten Partikeln haben eine kleinere Dichte als die des kompakten Materials, aus dem sie hergestellt werden, bzw. es weicht ihre Form beträchtlich von der Kugelgestalt ab.

Da in letzter Zeit von Targonski[1]) und Silvey[2]) an Teilchen von Radien $2\text{—}10 \cdot 10^{-5}$ cm, die auf *andere Weise* hergestellt waren als die Ehrenhaftschen, ausschließlich Ladungen beobachtet wurden, die mit den Millikanschen gut übereinstimmen, so liegt auch für denjenigen, der die von Ehrenhaft beobachteten Ladungsunterschreitungen nicht für reell hält, kein Grund mehr vor, an der Gültigkeit eines Widerstandsgesetzes von der Form des Stokes-Cunninghamschen bis herab zu $2 \cdot 10^{-5}$ cm Teilchenradius zu zweifeln; es scheint

1) A. Targonski, Arch. d. Gen. 41. p. 181, 269, 357. 1916.
2) O. W. Silvey, Physik. Zeitschr. 17. p. 43. 1916.

vielmehr für Teilchen dieser Größenordnung wohl nur die unter 2. genannte Fehlerquelle in Betracht zu kommen.

§ 2. Setzt man nun irgendein Widerstandsgesetz voraus, so kann man eine zuerst von E. Meyer und W. Gerlach[1]) angegebene Methode so vervollkommnen, daß sich der Radius eines Teilchens *ohne Kenntnis seiner Dichte*, und hierauf die Dichte aus dem bestimmten Radius *direkt aus dem Widerstandsgesetz* berechnen läßt. Es gelang nämlich diesen Forschern, die Luft so vorsichtig aus dem Kondensator wegzupumpen, daß das zu beobachtende Teilchen dabei im Gesichtsfelde des Beobachtungsfernrohres blieb; die Fallgeschwindigkeit des Teilchens konnte so bei verschiedenen Drucken (bis herab zu 30 mm Hg) gemessen werden. Man hat dann einerseits die Möglichkeit, den von irgendeinem Widerstandsgesetz geforderten Zusammenhang zwischen Fallgeschwindigkeit und mittlerer freier Weglänge einer direkten experimentellen Prüfung zu unterziehen, andererseits kann man, nachdem man sich für ein bestimmtes Widerstandsgesetz entschieden hat, die in dasselbe eingehenden Konstanten des Teilchens, nämlich Radius und Dichte, so bestimmen, daß die theoretische Kurve die Beobachtungen möglichst gut wiedergibt. Da nun die in den folgenden Paragraphen mitgeteilten Experimente den vom Stokes-Cunninghamschen Gesetz geforderten Zusammenhang zwischen Fallgeschwindigkeit und Gasdruck gut bestätigen, zum mindesten für Drucke bis herab zu etwa 100 mm Hg, so wollen wir dieses Widerstandsgesetz der folgenden Rechnung zugrunde legen.

§ 3. Es sei also

$$(1) \qquad mg = \frac{4}{3}\pi a^3 \sigma g = 6\pi\mu a v \left(1 + \frac{B}{ap}\right)^{-1}.$$

Hierin bedeute a den Teilchenradius in Zentimeter, σ die Dichte, μ den Koeffizienten der inneren Reibung, v die Fallgeschwindigkeit, p den Gasdruck in mm Hg. B ist eine Konstante. Setzt man für den reziproken Wert des Druckes $1/p = q$, so wird aus (1)

$$(2) \qquad v = \frac{2}{9}\frac{\sigma g}{\mu}(a^2 + Bqa).$$

---

1) E. Meyer u. W. Gerlach, Ann. d. Phys. 47. p. 227. 1915 und Elster u. Geitel-Festschrift p. 196.

Sind nun bei zwei verschiedenen Drucken

$$p_1 = \frac{1}{q_1} \quad \text{und} \quad p_2 = \frac{1}{q_2}$$

die Fallgeschwindigkeiten v_1 bzw. v_2 gemessen worden, so ist

$$(3) \qquad mg = 6\pi\mu a v_1 \left(1 + \frac{B q_1}{a}\right)^{-1} = 6\pi\mu a v_2 \left(1 + \frac{B q_2}{a}\right)^{-1}$$

also

$$v_1 \left(1 + \frac{B q_2}{a}\right) = v_2 \left(1 + \frac{B q_1}{a}\right).$$

Hieraus folgt

$$(4) \qquad a = B \frac{v_1 q_2 - v_2 q_1}{v_2 - v_1}.$$

Hat man nach (4) den Radius des Teilchens *ohne Kenntnis der Dichte* gefunden, so kann man nun aus (1) die Dichte des Teilchens berechnen. Natürlich erhält man nur dann die *wirkliche Dichte* des Teilchens, wenn dasselbe tatsächlich, wie wir es vorausgesetzt haben, eine Kugel ist. Ergibt sich aber aus den Beobachtungen bei Teilchen, deren Dichte wir kennen (wie z. B. wahrscheinlich bei den Edelmetallen), durch unsere Methode eine von der *wirklichen* abweichende kleinere *scheinbare Dichte*, so hat man dies als *Beweis für die Abweichung der Teilchenform von der Kugelgestalt bzw. für eine schwammartige Struktur der Partikeln anzusehen.*

§ 4. Für den numerischen Wert der Konstanten B, die in den Radius linear, in die Dichte quadratisch eingeht, findet Cunningham[1]) in den zugrunde gelegten Maßeinheiten bei 23° C für Luft als Grenzwerte beim vollkommen unelastischen Stoß der Gasmolekeln auf das Teilchen $5{,}62 \cdot 10^{-3}$ und beim vollkommen elastischen Stoß $11{,}24 \cdot 10^{-3}$. Der Wert für den ersten Grenzfall ist aber unrichtig berechnet.[2]) Die Experimente von Knudsen und Weber[3]) ergeben für B eine Formel mit den Grenzwerten $6{,}97 \cdot 10^{-3}$ für $l/a = 0$ (l = mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle) und $10{,}6 \cdot 10^{-3}$ für $l/a = \infty$.

1) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. A. 83. p. 357. 1910.

2) Vgl. eine in Bälde in dieser Zeitschrift erscheinende Arbeit von J. Weyssenhoff, wonach im Falle vollkommen unelastischer Zusammenstöße ($f = 0$ der Cunninghamschen Theorie) $B = 8{,}99 \cdot 10^{-3}$ wird.

3) M. Knudsen u. S. Weber, Ann. d. Phys. 36. p. 981. 1911.

Nach dieser Formel besteht ein linearer Zusammenhang zwischen v und l/a für sehr große und sehr kleine Werte von l/a. Da nun unsere Versuche gerade für große Luftdrucke eine lineare Beziehung zwischen v und $1/p$ aufzeigen, während für kleinere Drucke sich öfters Abweichungen hiervon zeigen, so ist in unserem Falle in der Knudsenschen Formel der Grenzwert von B für $l/a = 0$ zu nehmen, d. h. $6{,}97 \cdot 10^{-3}$. McKeehan[1]) findet für in Luft fallende Wachskügelchen $B = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$ und Millikan[2]) unter Zugrundelegung der Existenz eines Elektrizitätsatoms für Ölkügelchen in Luft $B = 6{,}18 \cdot 10^{-3}$. Schidlof und Murzinowska[3]) finden auf dieselbe Weise wie Millikan $B = 6{,}07 \cdot 10^{-3}$. Aus den Experimenten Silveys[4]), der dasselbe Hg-Teilchen zuerst in Luft und dann in Xylol fallen ließ, ergibt sich $B = 7{,}87 \cdot 10^{-3}$. Ehrenhaft[5]) endlich rechnet bei denjenigen Partikeln, die er in Luft fallen und steigen läßt, mit $B = 5{,}98 \cdot 10^{-3}$. Im folgenden wollen wir mit dem kleinsten und dem größten der in Betracht kommenden Werte, nämlich mit $B = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$ und mit $B = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$ rechnen.

Der von Ehrenhaft verwendete Wert $5{,}98 \cdot 10^{-3}$ liegt also an der unteren Grenze dieses Intervalls.

§ 5. Die Versuchsanordnung ist die von E. Meyer und W. Gerlach l. c. beschriebene; zu den Versuchen stand der dort verwendete Kondensator zur Verfügung.

Zur Beobachtung gelangten:

I. Pt-Teilchen, die in Luft erzeugt wurden, indem man den auf höhere Spannung transformierten städtischen Wechselstrom zwischen zwei Pt-Drähten überspringen ließ. Die Versuchsresultate, die den Zusammenhang zwischen Fallgeschwindigkeit und reziprokem Gasdruck ergeben, sind in Fig. 1 für 6 Pt-Teilchen graphisch dargestellt, und außerdem geben wir im Anhang als Beispiel für das Teilchen Nr. 4 das ausführliche Meßprotokoll wieder.

---

1) L. W. McKeehan, Physik. Zeitschr. 12. p. 707. 1911.
2) R. A. Millikan, Phil. Mag. 34. p. 1. 1917.
3) A. Schidlof u. J. Murzinowska, C. R. 156. p. 304. 1913.
4) O. W. Silvey, Phys. Rev. 7. p. 87. 1916.
5) F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. 56. p. 1. 1918.

Über die aus den Versuchen sich ergebenden Radien und scheinbaren Dichten orientiert Tab. 1. In Kolonne 2 und 3 sind Radius a_1 und Dichte σ_1 für $B = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$ berechnet;

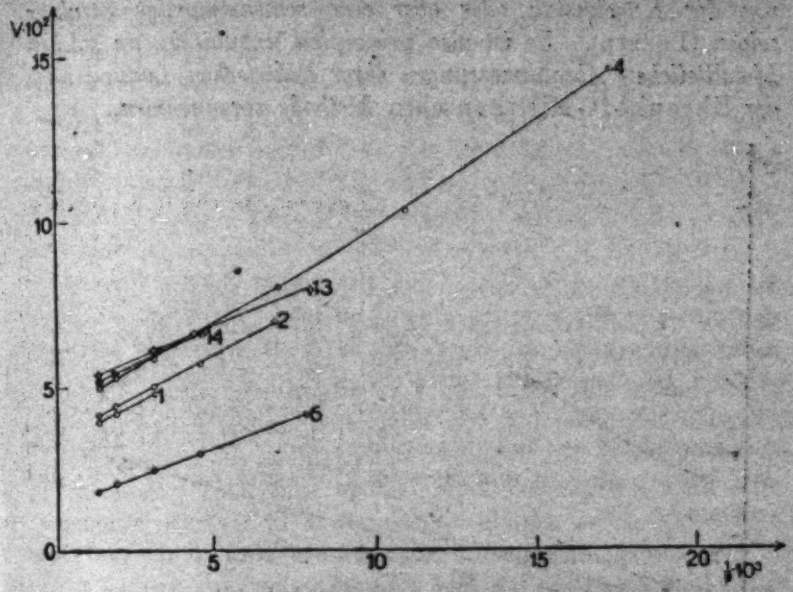


Fig. 1.

in der 3. Kolonne steht der falsche Wert a_1^*, den man erhält, wenn man, wie dies bis jetzt bekanntlich immer geschehen ist, im Widerstandsgesetz für σ die Dichte des kompakten Materials, aus dem die Partikeln hergestellt wurden, in unserem

Tabelle 1 (Pt).

Nr.	$a_1 10^5$	σ_1	$a_1^* 10^5$	$a_2 10^5$	σ_2	$a_2^* 10^5$
1	4,1	16	3,5	5,5	8,8	3,4
2	3,7	21	3,6	5,0	11	3,5
4	5,1	14	4,0	6,8	7,6	3,9
6	2,1	24	2,3	2,8	14	2,1
13	8,3	6,3	4,3	11	3,5	4,2
14	5,6	12	4,1	7,5	6,7	4,0

Falle also die Dichte 21,4 des Platins einsetzt und zwar wurde a_1^* aus der Fallgeschwindigkeit beim normalen Luftdruck berechnet. In Kolonne 4, 5 und 6 stehen die entsprechenden Größen für $B = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$.

Wir entnehmen aus der Tabelle, daß die scheinbare Dichte der Pt-Teilchen von der wirklichen um mehrere 100 Proz. abweichen kann, d. h. daß diese Teilchen *gewaltige Abweichungen von der Kugelgestalt oder aber eine schwammartige Struktur zeigen* (Perrin). *Es ist also prinzipiell unzulässig, an solchen Metallteilchen Absolutmessungen ihrer elektrischen Ladung nach der* Ehrenhaft-Millikanschen *Methode vorzunehmen.*

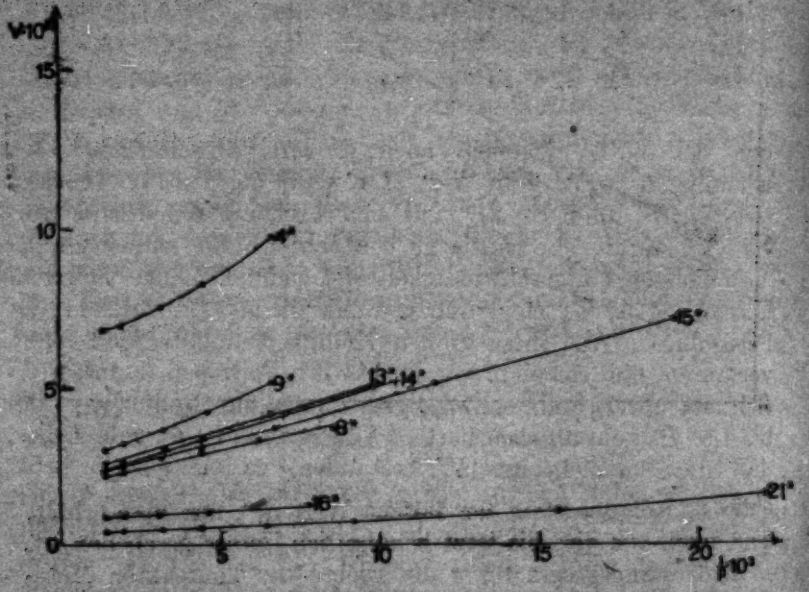


Fig. 2.

II. Die Resultate der Versuche mit 9 Pt-Teilchen, die im Kontaktfunken einer Gleichstromspannung von 100 Volt (bei passendem Vorschaltwiderstand) in Luft hergestellt wurden, sind in Fig. 2[1]) dargestellt. Der lineare Zusammenhang zwischen v und $1/p$, d. h. freier Weglänge l ist für kleine Werte von v und l/a wieder befriedigend erfüllt. Welche Bedeutung den Abweichungen (besonders bei Nr. 4) zukommt, kann wohl nur an Hand eines größeren Beobachtungsmaterials an wirklich runden Teilchen entschieden werden. Tab. 2 gibt die errechneten Radien und scheinbaren Dichten wieder. Es zeigen

1) Die Kurve für Partikel Nr. 20 ist, um Fig. 2 nicht zu überlasten, in Fig. 3 eingezeichnet.

Tabelle 2 (Pt).

Nr.	$a_1 10^5$	σ_1	$a_1^* 10^5$	$a_2 10^5$	σ_2	$a_2^* 10^5$
4*	13	3,3	5,0	18	1,9	4,9
8*	4,8	7,5	2,7	6,4	4,2	2,5
9*	3,8	15	3,2	6,1	8,8	3,0
13*	4,0	12	2,9	5,3	6,9	2,7
14*	3,5	14	2,8	4,7	7,7	2,6
15*	4,5	9,2	2,8	6,0	5,2	2,6
16*	8,5	0,98	1,6	11	0,54	1,5
20*	3,4	15	2,9	4,5	8,6	2,8
21*	4,6	1,4	0,9	6,2	0,81	0,8

sich bei diesen Teilchen noch größere Abweichungen der scheinbaren Dichte vom Wert 21,4, als in der Tab. 1. Teilchen wie Nr. 16* und Nr. 21* mit einer scheinbaren Dichte von 0,5—1,5 waren sehr häufig zu beobachten. Sie kamen infolge ihrer kleinen Fallgeschwindigkeit erst ziemlich lange nach dem Überspringen des elektrischen Funkens ins Gesichtsfeld des Fernrohres. Aus ihrer großen Helligkeit konnte man schon vermuten, daß sie nicht die Dichte des Pt haben konnten, da sich aus ihrer Fallgeschwindigkeit dann ein Radius von 0,8 bis $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm ergeben hätte. Andererseits ist es wohl sicher, daß die Partikeln aus Pt bestanden, da sie ebenso lichtelektrisch waren wie die übrigen Teilchen. Man beachte ferner, daß erst die Auspumpmethode es ermöglicht, die verschiedene Gestalt von zwei Teilchen wie Nr. 14* und Nr. 15* zu erkennen, die bei Atmosphärendruck noch dieselbe Fallgeschwindigkeit zeigten.

§ 6. Es sollen noch kurz die Resultate Erwähnung finden, die von E. Meyer und W. Gerlach[1]) an im elektrischen Funken zerstäubten Pt-Teilchen erhalten wurden. Diese Forscher untersuchten den Gang des aus dem Widerstandsgesetz errechneten Radius des Teilchens mit abnehmendem Gasdruck unter Annahme der Dichte des Pt für 8 verschiedene Widerstandsgesetze und bemerkten dann, daß man „durch Annahme eines bedeutend geringeren spezifischen Gewichtes für die Teilchen gute Konstanz der Radien mit dem Druck erhalten kann". Unsere Methode bestätigt dieses

1) Elster u. Geitel-Festschrift p. 196.

Resultat. Wir erhalten für die in der Arbeit erwähnten Teilchen folgende scheinbaren Dichten:

Nr.	σ_1	σ_2
601	12	6,6
602	14	7,8

Ferner berechnen E. Meyer und W. Gerlach unter der Annahme der Existenz eines elektrischen Elementarquantums von $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten aus den ganzzahligen Verhältnissen der bei diesen Partikeln gemessenen Haltepotentiale die Masse des Teilchens und daraus den Teilchenradius unter der Annahme: $\sigma = 21{,}4$. Da wir nun Radius und Dichte des Teilchens auf anderem Wege gefunden haben, so können wir umgekehrt die Größe des unbekannten elektrischen Elementarquantums ε für diese Partikel berechnen. Bezeichnen wir mit $\bar{a}$ den von Meyer und Gerlach bestimmten Teilchenradius, mit n die von ihnen gefundene angenäherte Vielfachheit der Ladung des Teilchens und mit $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke, so ist einerseits

$$\tfrac{4}{3}\pi \bar{a}^3 21{,}4 \cdot g = n \cdot 4{,}8 \cdot 10^{-10} \mathfrak{E},$$

anderseits

$$\tfrac{4}{3}\pi a^3 \sigma g = n \varepsilon \mathfrak{E},$$

wo wir noch für a und σ entweder a_1 und σ_1 oder a_2 und σ_2 einsetzen können. Es ergibt sich für Partikel Nr. 601 für $B = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$ und $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ bzw. $\varepsilon = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$ und $2{,}6 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten. Für Partikel Nr. 602 sind die entsprechenden Werte $0.9 \cdot 10^{-10}$ und $1{,}3 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten.

Dies beweist natürlich nicht die Existenz von Subelektronen, sondern zeigt nur, daß bei diesen Teilchen, die so sehr von der Kugelgestalt abweichen, unsere Methode nicht die wirkliche Masse des Teilchens zu berechnen gestattet.

§ 7. Die Versuchsresultate mit 7 im Gleichstromfunken erzeugten Au-Partikeln sind in Fig. 8 graphisch dargestellt; die hieraus errechneten Radien und Dichten für $B = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$ und $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ sind in Tab. 8 zusammengestellt. Man sieht wieder, daß die einzelnen Teilchen eine ganz verschiedene scheinbare Dichte haben. Ferner zeigt sich, daß der Wert $B = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$ wahrscheinlich zu klein ist, da dann 5 Partikeln

eine größere Dichte als die des massiven Goldes ($\sigma = 19{,}2$) haben würden.

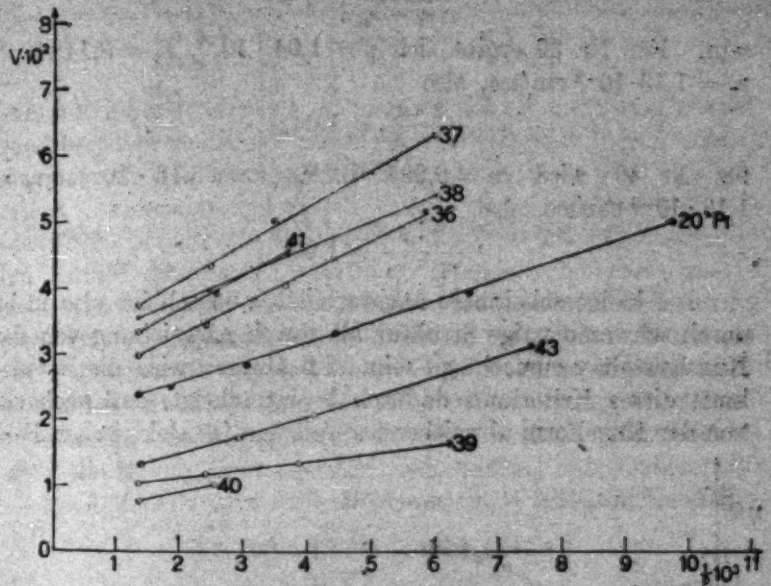


Fig. 8.

Tabelle 8 (Au).

Nr.	$a_1 10^5$	v_1	$a_1^* 10^5$	$a_2 10^5$	v_2	$a_2^* 10^5$
36	2,6	30	3,4	3,5	17	3,3
37	2,7	35	3,9	3,6	20	3,7
38	4,1	15	3,7	5,5	8,8	3,6
39	4,0	4,8	1,9	5,4	2,8	1,8
40	1,4	21	1,6	1,9	12	1,5
41	2,7	33	3,6	3,6	19	3,5
43	1,7	28	2,1	2,3	15	2,0

Bei den Partikeln Nr. 39 und Nr. 40 war es infolge ihrer kleinen Fallgeschwindigkeit möglich, auf einem von Frl. Snethlage[1]) angegebenen Weg zu prüfen, ob sich das Teilchen im Erdfeld anders orientiert als im elektrischen Feld. Bezeichnen wir die Fallgeschwindigkeit im Erdschwerefeld mit v, die Steiggeschwindigkeit im Feld $+ \mathfrak{E}$ mit v_1 und die Fallgeschwindigkeit im Feld $- \mathfrak{E}$ mit v_2, so muß, wenn die Beweglichkeit

1) Snethlage, Amst. Proc. 19. 2. p. 1006. 1917.

des Teilchens im elektrischen Feld dieselbe ist, wie im Erdschwerefeld,

$$\frac{2 \cdot v}{v_1 - v_2} = 1$$

sein. Für Nr. 39 ergibt sich $v = 1{,}04 \cdot 10^{-2}$, $v_1 = 3{,}14 \cdot 10^{-2}$, $v_2 = 1{,}18 \cdot 10^{-2}$ cm/sec, also

$$\frac{2 \cdot v}{v_1 - v_2} = 1{,}04;$$

für Nr. 40 wird $v = 0{,}995 \cdot 10^{-2}$, $v_1 = 3{,}16 \cdot 10^{-2}$, $v_2 = 1{,}18 \cdot 10^{-2}$ cm/sec, also

$$\frac{2 \cdot v}{v_1 - v_2} = 1{,}00.$$

Die kleine scheinbare Dichte bei Nr. 39 scheint also mehr durch schwammartige Struktur als durch Abweichung von der Kugelgestalt verursacht zu sein. Im übrigen wird die Beweiskraft dieses Kriteriums dadurch beeinträchtigt, daß auch ein von der Kugelform abweichendes Teilchen im elektrischen Feld

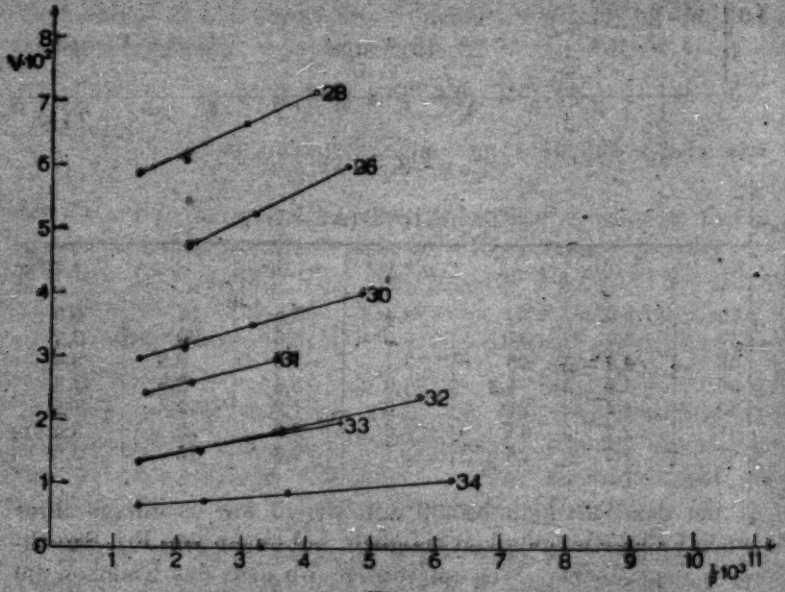


Fig. 4.

infolge der Brownschen Rotationsbewegung keine ganz bestimmte Orientierung hat. Im feldfreien Raum sind nach Gans[1]) fallende Teilchen von Ellipsoidgestalt in jeder Lage im

1) R. Gans, Sitzungsber. d. Münchener Akad. p. 191. 1911.

Tabelle 4 (Ag).

Nr.	$a_1 10^5$	σ_1	$a_1^* 10^5$	$a_2 10^5$	σ_2	$a_2^* 10^5$
26	4,0	21	5,3	5,3	12	4,9
28	6,3	12	6,7	8,5	6,6	6,5
30	4,7	10	4,7	6,3	5,8	4,5
31	4,9	8,3	4,2	6,5	4,6	4,1
32	2,2	18	3,0	3,0	9,7	2,9
33	3,0	11	3,0	4,0	5,9	2,9
34	3,5	3,9	2,0	4,7	2,2	1,9

Gleichgewicht, doch weicht ihre Fallrichtung etwas von der Lotrechten ab.

§ 8. Die Ag-Teilchen wurden ebenso erzeugt wie die Au-Teilchen. Fig. 4 gibt die Versuche wieder, Tab. 4 die hieraus folgenden Werte für Radius und Dichte. Die Teilchen zeigen untereinander wieder dieselben Schwankungen der scheinbaren Dichte. Bei Partikel Nr. 34 ergibt das Kriterium von Frl. Snethlage

$v = 1{,}06 \cdot 10^2$, $v_1 = 3{,}98 \cdot 10^{-2}$ und $v_2 = 2{,}51 \cdot 10^{-2}$ cm/sec,

also

$$\frac{2 \cdot v}{v_1 - v_2} = 1{,}08,$$

was wieder auf schwammartige Struktur deutet.

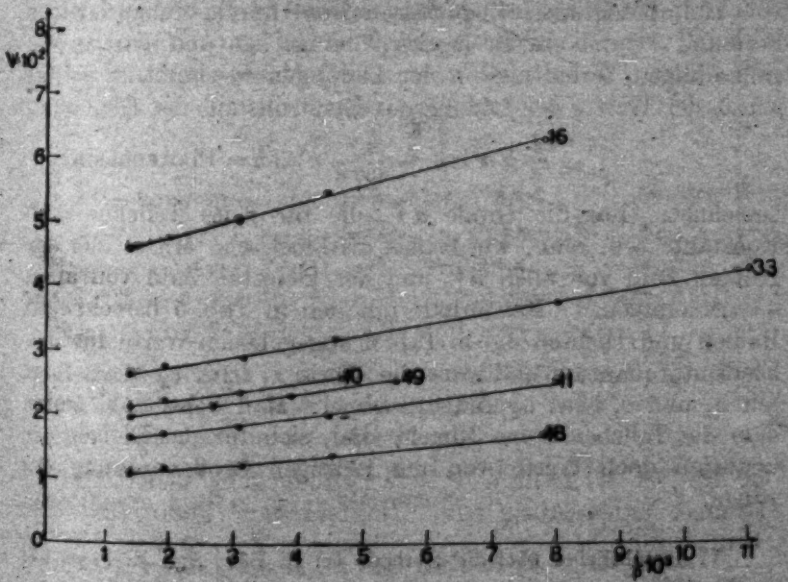


Fig. 5.

§ 9. Fig. 5 stellt die Beobachtungen dar, die an sechs Al-Teilchen erhalten wurden, die im Wechselstromfunken erzeugt worden waren.

In Tab. 5 findet sich Radius und Dichte, nach den verschiedenen Methoden berechnet, zusammengestellt.

Tabelle 5 (Al).

Nr.	$a_1 10^5$	σ_1	$a_1^* 10^5$	$a_2 10^5$	σ_2	$a_2^* 10^5$
10	8,0	2,5	7,9	11	1,4	7,7
11	6,8	3,0	6,7	8,4	1,7	6,5
16	9,5	3,9	12	13	2,2	12
18	6,1	2,2	5,5	8,1	1,2	5,5
38	8,0	3,1	8,7	11	1,7	8,6
49	7,0	2,9	7,4	9,4	6,0	7,4

Trotzdem absolute Ladungsmessungen an nicht runden Teilchen prinzipiell unzulässig sind, wollen wir doch das Ergebnis solcher Messungen für drei Teilchen (Protokoll zu Nr. 49 im Anhang) mitteilen, bei denen sich die Vielfachheiten der Ladungen wegen ihrer Kleinheit recht genau messen ließen. Es wurden nach der Ehrenhaft-Konstantinowskyschen Einengungsmethode bei verschiedenen Gasdrucken eine Reihe von Haltepotentialen V gemessen bzw. durch ein zu kleines Potential $\underline{V}$ und ein zu großes $\bar{V}$ eingeengt und daraus die ganzzahligen Verhältnisse n der Ladungen bestimmt. Hierauf wurde der Wert ε der Ladung des Elektrons aus der Gleichung

$$\frac{4}{3}\pi a^3 \sigma g = \frac{nV}{300\,d}\varepsilon \quad (d = \text{Plattenabstand})$$

berechnet. Für die Größe nV, die für jedes Teilchen eine Konstante sein muß, wurde das arithmetische Mittel aus der größten Zahl von allen $n\underline{V}$ und der kleinsten Zahl von allen $n\bar{V}$ genommen.[1]) Man erhält mit den in Tab. 5 berechneten Radien und Dichten die in Tab. 6 angegebenen Werte für das Elementarquantum und zwar die Werte ε_1 bzw. ε_2, wenn man mit a_1 und σ_1 bzw. a_2 und σ_2 rechnet. Man sieht, daß, trotzdem die Teilchen keine Kugeln sind, sich für das Elementarquantum doch Werte von der richtigen Größenordnung ergeben.

1) Ausführliches über die Methode bei R. Bär, Ann. d. Phys. 57. p. 161. 1918.

Tabelle 6 (Al).

Nr.	nV	$a_1 \cdot 10^{10}$	$a_1 \cdot 10^{10}$
11	3770	3,9	5,2
18	1660	5,6	7,5
49	4368	4,5	6,0

§ 10. Frl. Parankiewicz[1]) ist es gelungen, die Fallzeiten von drei sehr kleinen Se-Partikeln, die durch Verdampfen von Selen erzeugt wurden und daher wohl Kugelgestalt besaßen, bei verschiedenen Drucken in reinem Argon zu messen. Unter der Annahme der Dichte 4,8 des Selens findet Frl. Parankiewicz nur bei zwei Teilchen keinen Gang des aus dem Stokes-Cunninghamschen Gesetz berechneten Radius mit dem Druck, während beim dritten die Zahl der gemessenen Fallzeiten infolge der großen Brownschen Bewegung zu klein ist, um daraus die mittlere Fallgeschwindigkeit berechnen zu können.

Unsere Methode gestattet nun, die *wirkliche* Dichte dieser wahrscheinlich runden Teilchen zu finden. Da keine Experimente vorliegen, aus denen man die Konstante B des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes für Argon entnehmen kann, so stützen wir uns auf die Cunninghamsche Theorie. Hier hat B bis auf einen Zahlenfaktor den Wert[2])

$$R\,\frac{\mu\sqrt{T}}{\sqrt{M}}$$

(R = Gaskonstante, M = Molekulargewicht, T = absolute Temperatur). Berücksichtigt man die im Faktor $\mu\sqrt{M}$ sich zeigende Abhängigkeit vom Gase, so werden die den Werten $B = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$ und $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ in Luft entsprechenden Werte für Argon bzw. $5{,}9 \cdot 10^{-3}$ und $7{,}9 \cdot 10^{-3}$.

In Tab. 7 sind in Kolonne 2 und 3 Radius a_1 und Dichte σ_1 für $B = 5{,}9 \cdot 10^{-3}$ nach unserer Methode berechnet. In Kolonne 4 ist der für dasselbe B, aber mit der Dichte $\sigma = 4{,}8$ des Selens, aus der Fallgeschwindigkeit bei Atmosphärendruck berechnete Radius a_1^* eingetragen.

1) I. Parankiewicz, Physik. Zeitschr. 19. p. 280. 1918.
2) Vgl. J. Weyssenhoff, l. c.

Tabelle 7 (Se).

Nr.	$a_1 10^5$	σ_1	$a_1^* 10^5$	$a_2 10^5$	σ_2	$a_2^* 10^5$	$a_p 10^5$
V	1,4	4,3	1,4	1,9	2,4	1,3	1,414
VI	1,3	5,0	1,4	1,8	2,8	1,4	1,438

a_2, σ_2 und a_2^* sind die entsprechenden Größen für $B = 7{,}9 \cdot 10^{-3}$. In der letzten Kolonne endlich ist derjenige Radius a_p angegeben, den Frl. Parankiewicz, die ihrer Rechnung den Wert $B = 6{,}89 \cdot 10^{-3}$ zugrunde legt, aus der Fallgeschwindigkeit der Teilchen bei Atmosphärendruck und unter der Annahme $\sigma = 4{,}3$ berechnet. Man sieht, daß für $B = 7{,}9 \cdot 10^{-3}$ beide Partikeln *sehr große Dichteunterschreitungen* zeigen. Für $B = 5{,}9 \cdot 10^{-3}$ dagegen stimmt die Dichte nur bei Partikel Nr. V mit der Dichte des Selens überein. Wir sind also zu einer der beiden Annahmen gezwungen, daß nämlich entweder beide Partikeln verschiedene Dichten haben oder aber, daß die Konstante B für die beiden Partikeln nicht denselben Wert hat; beides sind Annahmen, die den von Hrn. Ehrenhaft vertretenen Anschauungen widersprechen. Machen wir uns die letztere Annahme zu eigen, daß also B für beide Teilchen verschiedene Werte haben kann, so können wir B so bestimmen, daß sich für beide Partikeln als Dichte 4,3 ergibt. Dann wird für Nr. V $B = 5{,}9 \cdot 10^{-3}$ und für Nr. VI $B = 6{,}4 \cdot 10^{-3}$.

Übrigens sind diese so erhaltenen Resultate wegen der großen Brownschen Bewegung der Teilchen von Frl. Parankiewicz ziemlich ungenau; es bedürfte vor allem einer eingehenden Untersuchung nach der angegebenen Methode, ob überhaupt für so kleine Partikeln das verwendete Widerstandsgesetz noch gültig ist.

§ 11. *Zusammenfassung.* Es wird gezeigt, daß man durch Messung der Fallgeschwindigkeit mikroskopischer Partikeln bei verschiedenen Gasdrucken deren Radius und Dichte lediglich unter Zugrundelegung eines Widerstandsgesetzes bestimmen kann. Es ergibt sich, daß im Kurzschlußfunken des elektrischen Gleichstromes in Luft erzeugte Platin-, Gold- und Silberpartikeln und im Wechselstromfunken zerstäubte Platin- und Aluminiumpartikeln von $2\text{—}10 \cdot 10^{-5}$ cm Radius entweder eine schwammartige Struktur besitzen oder große Abweichungen von der Kugelgestalt zeigen. Absolute Ladungsmessungen an solchen Partikeln sind also unzulässig.

Das Ziel einer im Gang befindlichen Arbeit ist es, einerseits zu untersuchen, welches der verschiedenen aufgestellten Widerstandsgesetze für Teilchen von $2—20 \cdot 10^{-4}$ cm Radius den beobachteten Zusammenhang zwischen Fallgeschwindigkeit und freier Weglänge am besten wiedergibt; anderseits soll die Dichte der von Ehrenhaft und seinen Schülern verwendeten, in reinem, trockenem Stickstoff elektrisch zerstäubten Quecksilber- und Edelmetallpartikeln auf die beschriebene Weise bestimmt werden.

Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. Edgar Meyer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das große Interesse, welches er dieser Arbeit immer entgegengebracht hat.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

Anhang.

Meßprotokoll für im Wechselstromfunken zerstäubtes Teilchen Nr. 4 Pt.

Druck in mm Hg	Fallzeiten für 0,1 cm in Sekunden						
719	2,11	1,95	1,94	1,90	1,99	2,15	1,95
	1,90	1,95	2,17	1,94	2,07	1,94	
519	1,97	1,84	1,88	1,88	1,95	1,90	1,88
	1,88	1,88	1,84	1,95			
315	1,65	1,72	1,65	1,76	1,81	1,74	1,70
	1,76	1,78	1,72	1,72			

Druck in mm Hg	Fallzeiten für 0,2 cm in Sekunden						
214	3,06	2,86	3,02	3,14	3,09	3,17	3,10
	3,02						
142	2,44	2,47	2,51	2,53	2,49	2,57	2,51
	2,53	2,53	2,51	2,55	2,49	2,53	
92	1,93	2,00	1,93	1,98	1,93	1,90	1,93
	1,97	2,02	1,98	1,90			
58	1,35	1,46	1,42	1,27	1,30	1,42	1,53
	1,46	1,32	1,32				
38	0,83	1,02	0,84	0,91	0,90	1,02	

Meßprotokoll für im Wechselstromfunken zerstäubtes Teilchen Nr. 49 Al.

Druck in mm Hg	$\underline{V}$ in Volt	$V_{beob.}$ in Volt	$\bar{V}$ in Volt	n	$V_{ber.}$ in Volt
724	540	552	568	8	546
	867	889	901	5	874
	709	738	751	6	725
	613	624	649	7	624
	428	443	456	10	437
374	864	872	903	5	874
	539		558	8	546
	466	483	503	9	485
	422		449	10	437
259	849		883	5	874
	705	731	750	6	725
		627		7	624
	375		400	11	397
182	708	730	752	6	725
	522		554	8	546
	431		451	10	437
	705	724	757	6	725

Druck in mm Hg	Fallzeiten für 0,1 cm in Sekunden									
724	5,09	4,89	4,95	4,95	5,09	4,97	4,90	4,92	4,85	
	4,99	4,93	4,95	5,08	4,95	4,97				
374	4,49	4,74	4,51	4,62	4,79	4,65	4,83	4,63	4,73	4,75
	4,70	4,75	4,73	4,88	4,55	4,70	4,65	4,73	4,75	
259	4,38	4,45	4,36	4,20	4,47	4,31	4,21	4,40	4,39	4,40
	4,24	4,24	4,31	4,49	4,40	4,27	4,44	4,38	4,26	4,38
	4,39	4,21	4,39	4,35	4,33	4,18	4,60			
182	4,21	4,08	4,01	3,85	3,94	4,01	3,94	4,04	3,88	3,95
	4,00	3,90	4,08	3,87	3,90	3,97	3,90	4,03	3,92	3,90

Kondensatorplattenabstand: $d = 1{,}57$ cm.

$\underline{V}$ und $\bar{V}$ sind kleinere bzw. größere Werte als das Haltepotential V. In der Rubrik $V_{beob.}$ sind der Vollständigkeit halber auch noch solche beobachteten Potentiale eingetragen, bei denen eine Fall- oder Steigbewegung innerhalb der Beobachtungsdauer nicht sicher festgestellt war. Ferner ist

$$V_{ber.} = \frac{1}{n} \frac{4335 + 4400}{2},$$

als arithmetisches Mittel der größten Zahl aller $n\,\underline{V}$ und der kleinsten Zahl aller $n\,\bar{V}$ dividiert durch die Vielfachheit.

(Eingegangen 14. März 1919.)

2. *Zur Beweglichkeitsbestimmung aus der Brownschen Bewegung an einem Einzelteilchen. I;* von *Reinhold Fürth.*

(Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.)

§ 1.

Gelegentlich einer experimentellen Untersuchung des Verfassers[1]) über die Brownsche Bewegung eines in einer Flüssigkeit suspendierten Einzelpartikels wurde folgende in der zitierten Arbeit p. 194 f. erwähnte Anomalie aufgefunden. Beobachtet man nämlich an einem und demselben in einer Flüssigkeit sich bewegenden Teilchen die Brownsche Bewegung einmal in horizontaler, das andere Mal in vertikaler Richtung durch Registrierung der Passagezeiten über die Teilstriche eines quadratischen Okularrasters im Mikroskope, so zeigt sich, daß die Diffusionskoeffizienten berechnet aus der horizontalen Bewegung durchgehends größer herauskommen als aus der vertikalen. Bei dem in der zitierten Arbeit durchgerechneten Beispiel betrug die Abweichung beider Werte etwa 60 Proz. Berechnete man unter Zugrundelegung der Kugelgestalt des verwendeten Hg-Partikels aus den Diffusionskoeffizienten die Loschmidtsche Zahl N, so resultierte aus der Horizontalbewegung ein mit den anderweitig bekannten Werten gut verträglicher, der aus der Vertikalbewegung geschlossene Wert ist zu groß. Infolge des zu kleinen Beobachtungsmaterials wurde ein Erklärungsversuch seinerzeit herausgeschoben und einer späteren Untersuchung vorbehalten, die inzwischen erfolgte und den Inhalt vorliegender Arbeit bildet.

§ 2.

Zunächst soll in Kürze noch einmal die Beobachtungsmethode beschrieben werden.

1) R. Fürth, Ann. d. Phys. 53. p. 177ff. 1917; im folgenden immer als l. c. bezeichnet.

Die verwendeten Suspensionen waren solche von Quecksilber, Gummigutt und Paraffinöl in Wasser. Das Quecksilber war durch Zerstäubung im elektrischen Gleichstromlichtbogen unter Wasser nach der Bredig-Ehrenhaftschen Methode, das Gummigutt durch Lösung des Harzes in Methylalkohol und nachherige Ausfällung durch vorsichtiges Zugießen von Wasser vermittelst eines Trichters mit feiner Spitze nach dem Vorgange Perrins emulgiert worden. Zwecks Herstellung der Ölemulsion wurden einige Tropfen reinen Paraffinöls in einem Kolben mit Wasser durch einige Minuten heftig geschüttelt.

Als Beobachtungskuvette diente wieder das Zeißsche „Objektnetzmikrometer", das aus einem 0,1 mm tiefen zylindrischen Einschliff in einer Glasplatte besteht. In diese wurde die Flüssigkeit gebracht, mit einem Deckglas bedeckt und die Ränder mit Vaseline überstrichen. Die Kuvette wurde dann auf dem Tisch des horizontal justierten Beobachtungsmikroskops befestigt.[1])

Die verwendete Optik war dieselbe, wie l. c. p. 184f., sowie p. 196 beschrieben, jedoch bei den Gummigutt- und Ölteilchen mit einem anderen Tubusauszug, so daß die Vergrößerung in diesem Falle eine andere war. Die Daten der letzteren Anordnung waren folgende:

I. Okular 4, Objektiv 6, 1 Teil des Okularrasters = $2{,}88 \cdot 10^{-4}$ cm, lin. Vergrößerung 500fach, N. A. = 0,74.

II. Okular 4, Objektiv 9, 1 Teil des Okularrasters = $1{,}080 \cdot 10^{-4}$ cm, lin. Vergrößerung 1080fach, N. A. = 0,88.

Das Okularraster hatte 60 · 60 Elemente. Die Beobachtung erfolgte im durchfallenden Licht einer 82kerzigen Metallfadenlampe mit vorgeschaltetem Wasserfilter.

Die Registrierung der Passagezeiten erfolgte mit einem elektromagnetischen Doppelstiftschreiber von Siemens u. Halske, dessen erster Hebel durch ein sekundenschlagendes Metronom, dessen zweiter Hebel vom Beobachter mit einem Morsetaster betätigt wurde.

Die Beobachtungen wurden in der Weise vorgenommen, daß das unter dem Einfluß der Schwere sinkende (bzw. bei Öl durch den Auftrieb steigende) Teilchen vermittelst der Objektstellschrauben auf den (im Mikroskop) unteren Rand des Rasters

1) Die auf dem Boden des Einschliffes angebrachte Netzteilung wurde als für die Messung zu grob nicht verwendet.

eingestellt und über die ganze Fallstrecke von 60 Teilen fallen gelassen wurde, wobei jedesmal die Passagezeiten durch die Horizontalstriche markiert wurden. Das Teilchen wurde durch die Schrauben wieder gehoben und der Vorgang nach Bedarf ein- oder zweimal wiederholt. Darauf wurde dasselbe Verfahren wiederholt, jedoch unter alleiniger Registrierung der Durchgänge des Partikels durch die Vertikalstriche, wobei aber im Gegensatz zu den Vertikalpassagen *alle* Passagen, also sowohl von rechts nach links als auch von links nach rechts ohne Unterschied verzeichnet wurden, während man bei den Vertikalpassagen bloß die im Sinne der mittleren Fallbewegung erfolgenden registriert.

Aus den Telegraphenstreifen konnten dann die Passagezeiten auf 0,1 Sek. genau entnommen werden.

§ 3.

Zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten wurden folgende l. c. abgeleitete und bereits verwendete Formeln herangezogen.

Für die Beobachtungen in der vertikalen Richtung die Formel für die „einseitigen mittleren Erstpassagezeiten"[1]

$$2D = b^2\left\{\left(\frac{\bar{1}}{t}\right) - \frac{1}{\bar{t}}\right\}, \tag{1}$$

für die Beobachtungen in der Horizontalen die für die „doppelseitigen mittleren Erstpassagezeiten"[2]

$$2D = \frac{b^2}{\bar{t}'}, \tag{2}$$

in welchen D den Diffusionskoeffizienten, b die Länge eines Rasterteiles, t die Passagezeiten in der Vertikalen, t' die in der Horizontalen und der Querstrich Mittelbildung über viele Zeiten bezeichnet.

Aus der oben beschriebenen Art der Beobachtung ist ersichtlich, warum man im ersten Falle Formel (1), im zweiten Formel (2) zur Berechnung zu verwenden hat.

Die folgenden Tabellen enthalten die Versuchsresultate für die 28 ausgeführten Beobachtungsreihen. Sie enthalten in der

1) E. Schrödinger, Phys. Zeitschr. 16. p. 289. 1915; M. v. Smoluchowski, Physik. Zeitschr. 16. p. 319. 1915.

2) R. Fürth, l. c. p. 183.

ersten Spalte die Protokollnummer, in der zweiten Spalte die Größen $2D$, berechnet aus der horizontalen, in der dritten dieselben aus der vertikalen Bewegung, in der 4. Kolonne die Differenzen $\Delta = 2D_{hor} - 2D_{vert}$, in der 5. Spalte die Werte der mittleren Fallgeschwindigkeit $c = 1/t$, in der 6. und 7. schließlich die Anzahl der beobachteten Passagezeiten in horizontaler, bzw. vertikaler Richtung. Als Längeneinheit ist immer die Länge eines Rasterteiles zugrunde gelegt.

Die Beobachtungen der Tab. I u. III sind mit Ausnahme von Nr. 24 mit Okular 4 und Objektiv 6, letztere sowie Tab. II mit Okular 4 und Objektiv 9 als optischem System angestellt worden.

Tabelle I.

Quecksilber in Wasser (Okular 4, Objektiv 6) 1 pars = $1{,}92 \cdot 10^{-4}$ cm.

Nr.	$2D_{hor}$	$2D_{vert}$	Δ	c	n_{hor}	n_{vert}
1	0,341	0,207	0,134	0,941	17	181
2	0,325	0,182	0,143	0,962	64	178
3	0,267	0,220	0,047	1,099	42	181
4	0,278	0,161	0,117	0,845	59	113
5	0,274	0,183	0,091	0,569	44	106
6	0,262	0,232	0,030	0,966	41	119
7	0,390	0,205	0,185	1,525	53	118
8	0,252	0,179	0,073	0,856	37	125
9	0,436	0,242	0,194	0,571	86	115
10	0,414	0,247	0,167	0,610	43	119

Tabelle II.

Gummiguttin Wasser (Okular 4, Objektiv 9) 1 pars = $1{,}080 \cdot 10^{-4}$ cm.

Nr.	$2D_{hor}$	$2D_{vert}$	Δ	c	n_{hor}	n_{vert}
11	0,452	0,221	0,231	0,189	99	110
12	0,267	0,185	0,082	0,467	75	167
13	0,566	0,334	0,232	0,166	171	113
14	0,423	0,291	0,132	0,278	134	168
15	0,302	0,130	0,172	0,389	96	172
16	0,523	0,494	0,029	0,271	203	107
17	0,287	0,221	0,066	0,172	100	107
18	0,593	0,352	0,241	0,146	135	59
19	0,329	0,196	0,133	0,420	128	174
20	0,259	0,156	0,103	0,533	74	170

Tabelle III.

Paraffinöl in Wasser (Okular 4, Objektiv 6, mit Ausnahme von Nr. 24 mit Okular 4, Objektiv 9) 1 para = $2{,}33 \cdot 10^{-4}$ cm.

Nr.	$2D_{hor}$	$2D_{vert}$	Δ	c	n_{hor}	n_{vert}
21	0,114	0,087	0,027	0,184	71	119
22	0,074	0,041	0,033	0,262	28	119
23	0,113	0,053	0,060	0,144	31	119
24	0,309	0,195	0,114	0,198	124	178
25	0,084	0,070	0,014	0,091	59	120
26	0,093	0,057	0,036	0,145	74	120
27	0,027	0,035	−0,008	0,563	14	180
28	0,023	0,049	−0,026	0,705	6	215

§ 4.

Aus dem im vorigen Paragraphen mitgeteilten Material ist zunächst zu ersehen, daß es sich bei der aufgefundenen Anomalie um keine durch zu kleine Statistik vorgetäuschte Gesetzmäßigkeit handeln kann, da sie sich in 26 unter 28 Fällen mit gleichem Vorzeichen vorfindet und zwar an Partikeln aus ganz verschiedenem Material; den Nummern 27 und 28 kommt überdies eine beträchtlich kleinere Versuchsgenauigkeit zu infolge der großen Fallgeschwindigkeit und der kleinen Zahl von Horizontalpassagezeiten. Es handelt sich also um eine Gesetzmäßigkeit und wir wollen im folgenden möglichst vollständig alle Möglichkeiten der Reihe nach erörtern, die zu ihrer Erklärung herangezogen werden könnten und sie auf ihre Stichhaltigkeit prüfen.

Wir gliedern die Untersuchung zunächst in drei Hauptfragen: Entweder der Diffusionskoeffizient D ist in den beiden Richtungen tatsächlich verschieden (A), oder die zu seiner Berechnung herangezogenen Formeln sind unrichtig (B), oder ihre Anwendung auf das beobachtete Zahlenmaterial ist nicht zulässig (C).

A. Nach der bekannten Einsteinschen Formel für die Brownsche Bewegung ist der Diffusionskoeffizient gegeben durch

$$D = B\frac{RT}{N}, \tag{3}$$

worin B die Beweglichkeit des Teilchens, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und N die Loschmidtsche Zahl (Zahl der Moleküle im Grammolekül) bedeuten.

Eine Verschiedenheit von D in den beiden Richtungen kann daher, auch wenn die Formel bloß qualitativ richtig wäre, nur zurückzuführen sein 1. auf eine Verschiedenheit von B in beiden Richtungen oder 2. auf eine Verschiedenheit des zweiten Faktors, der die mittlere Energie des Teilchens ausdrückt.

1. Die Verschiedenheit von B wieder kann nun entweder beruhen auf einem verschiedenen Zähigkeitswiderstand der Flüssigkeit bzw. des Gefäßes in den beiden Richtungen (a), oder hervorgerufen sein durch lokale Konvektionsströmungen in der Flüssigkeit (b), oder durch eine Dissymmetrie der Teilchengestalt (c).

a) Daß die Zähigkeit der Flüssigkeit nach verschiedenen Fortschreitungsrichtungen verschieden groß sei, scheint bei der völligen optischen Isotropie des Wassers so unwahrscheinlich, daß diese Möglichkeit wohl nicht weiter zu diskutieren sein wird. Was aber einen eventuellen Einfluß der Gefäßwände anlangt, so wäre auch ein solcher bei der völligen Symmetrie des Gefäßraumes in bezug auf die beiden Bewegungsrichtungen völlig unerklärlich. Zum Überflusse wurden die Beobachtungen an verschiedenen Stellen der Kuvette und zwar immer mit dem gleichen Erfolge angestellt.

b) Konvektionsströmungen in der Flüssigkeit müßten sich bei meiner Methode der Beobachtung sofort durch eine entschiedene einseitige Wanderung der Teilchen in horizontaler Richtung bemerkbar machen, was aber niemals der Fall war, so daß auch diese Möglichkeit nicht in Betracht kommt.

c) Eine Abweichung der Teilchengestalt von der symmetrischen Kugelform ist zunächst einmal bei den flüssigen Hg- und Öltropfen unwahrscheinlich. Bei der verwendeten Teilchengröße ist aber das mikroskopische Bild für die geometrische Gestalt des Objektes völlig beweisend und dies war in allen Fällen die Gestalt einer vollständigen Kugel. Wollte man die beobachteten Abweichungen durch eine Abplattung dieser Kugeln in Rotationsellipsoide erklären, so hätte man die Aufgabe zu lösen, jenes Achsenverhältnis eines Rotationsellipsoides zu berechnen, das nach den Formeln für den Widerstand von Ellipsoiden in einer zähen Flüssigkeit eine mit den Beobachtungen vereinbarte Differenz der Beweglichkeit in den beiden Achsenrichtungen ergäbe. Unter Zugrundelegung der

von Lamb[1]) und Przibram[2]) gegebenen Formeln berechnet man in unserem Falle für eine Abweichung der beiden Beweglichkeiten von 50 Proz. ein abgeplattetes Rotationsellipsoid mit einem Achsenverhältnis 1:10, was mit dem mikroskopischen Bild in keiner Weise in Einklang zu bringen wäre.

Auf Grund dieser Überlegungen müssen wir also die Möglichkeit 1 verneinen.

2. Wendet man den Gleichverteilungssatz auf die Brownsche Bewegung an, wie das Einstein bei Ableitung der Formel (3) gemacht hat, so muß der zweite Faktor dieser Formel, der die doppelte mittlere kinetische Energie des Teilchens darstellt, in beiden Fällen gleich sein, nämlich den Wert RT/N haben. Nun tritt aber bei der Brownschen Bewegung im Schwerefelde an Stelle der gesamten kinetischen Energie des Teilchens in die Formel (3) die kinetische Energie der Brownschen Zickzackbewegung allein, wie man unter anderen dem Virialsatze entnehmen kann, den Ph. Frank[3]) auf diesen Fall angewendet hat.

Da nun in diesem Falle die Gesamtenergie gleich ist der Summe aus der Energie der Brownschen und der mittleren Fallbewegung, entfällt auf die erstere weniger als früher, was dem Vorzeichen nach mit unseren Beobachtungen übereinstimmen würde. Jedoch sieht man sofort bei Anwendung dieser Überlegung auf unseren Fall, daß infolge der äußerst langsamen mittleren Fallbewegung der Unterschied der beiden Diffusionskoeffizienten unter der Grenze der Beobachtbarkeit liegen müßte.

Damit scheint der Fall A vollständig erledigt und wir schreiten zum Falle

B. der eventuellen Unrichtigkeit der Formeln (1) und (2)[4]), welche sich allein auf die Anwendbarkeit der verallgemeinerten Diffusionsgleichung auf die Brownsche Bewegung gründen. Der Fehler kann also liegen 1. in der Anwendung der gewöhnlichen Diffusionsgleichung, 2. in ihrer Verallgemeinerung mit überlagerter Konvektion.

---

1) H. Lamb, Hydrodynamik.
2) K. Przibram, Wiener Ber. 121. (IIa). p. 2340.
3) Ph. Frank, Ann. d. Phys. 52. p. 323. (1917).
4) Vgl. die Ableitung der beiden Formeln l. c. p. 178—183.

1. Nun hat die Anwendung der Diffusionsgleichung auf die Brownsche Bewegung eines Einzelteilchens als Voraussetzung allein den ungeordneten Charakter der Bewegung, welcher durch den Umstand erwiesen wird, daß eine große Zahl von Schlüssen über die Art dieser Bewegung, die aus wahrscheinlichkeitstheoretischen Gründen sich ziehen lassen, durch die Experimente verifiziert werden, wie unter anderem l. c. gezeigt wurde. Es scheint daher die Richtigkeit von Formel (2) außer Frage, der Fehler könnte nur in Formel (1) enthalten sein.

2. Zu den Voraussetzungen dieser Formel aber gehört die zur Ableitung der verallgemeinerten Diffusionsgleichung verwendete Proportionalität zwischen Konvektionsstrom und Konzentrationsgefälle, was bei einem Einzelteilchen im wesentlichen dasselbe beinhaltet als das lineare Widerstandsgesetz

$$v = B \cdot K, \tag{4}$$

wo v die konstante Geschwindigkeit in einem widerstehenden Mittel unter dem Einflusse der Kraft K bedeutet. Träte dagegen statt dessen ein anderes, z. B. quadratisches Gesetz, so würde die Diffusionsgleichung wesentlich anders lauten und die Superposition der Brownschen über die Fallbewegung verloren gehen.

Es würde dies am klarsten dann zutage treten, wenn es gelänge, ein und dasselbe Teilchen unter dem Einfluß verschiedener Kräfte mit verschiedenen mittleren Fallgeschwindigkeiten sinken zu lassen. Es müßte sich dann der Diffusionskoeffizient als Funktion dieser mittleren Fallgeschwindigkeit ergeben und der Horizontalwert den Grenzwert für die Fallgeschwindigkeit Null darstellen. In Flüssigkeiten wäre diese Idee wohl schwer experimentell realisierbar, jedoch könnte man leicht bei Teilchen, die in einem Gase schweben und elektrisch geladen sind, vermittelst der Ehrenhaftschen Versuchsanordnung durch Veränderung des Potentialgefälles ein und dasselbe Teilchen mit wechselnden Geschwindigkeiten heben bzw. senken und jedesmal aus den Passagezeiten die Diffusionskoeffizienten nach Formel (1) berechnen. Eine solche Untersuchung wurde auch wirklich durchgeführt, die in einer, in Kürze folgenden Arbeit eingehender beschrieben wird, führte jedoch zu einem negativen Resultat. Innerhalb der allerdings recht geringen Meßgenauigkeit erscheint der Diffusionskoeffizient vor der mittleren Fallgeschwindigkeit nicht funktional abhängig.

Dasselbe Resultat läßt sich auch aus dem in § 8 mitgeteilten Beobachtungsmaterial folgern. Ordnet man dieses nach steigenden Fallgeschwindigkeiten, so ergibt sich keine Gesetzmäßigkeit der zugehörigen Δ. Im übrigen ist ja auch bei den in Betracht kommenden kleinen Geschwindigkeiten eine Abweichung vom linearen Widerstandsgesetz wenig wahrscheinlich.

C. So scheint schließlich die einzige Möglichkeit der Erklärung darin gelegen zu sein, daß die Anwendung einer der beiden Formeln auf das beobachtete Zahlenmaterial unzulässig wäre. Dies scheint in folgender Richtung möglich. Die aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung hergeleiteten Formeln basieren auf dem Gesetz der großen Zahlen, da sie zur Voraussetzung haben, daß jede Passagezeit in der Beobachtungsserie so oft vorkommt, als ihrer Wahrscheinlichkeit entspricht. Da nun doch die Anzahl der Elemente einer Serie im allgemeinen nicht sehr groß ist, kann es kommen, daß systematische Abweichungen vom Gesetz der großen Zahlen vorliegen und dadurch die Resultate unserer Formeln entstellen. Diese Vermutung hat sich auch wirklich bestätigt, wie im folgenden Paragraphen gezeigt wird.

§ 5.

In Formel (1) geht einerseits das Mittel der Passagezeiten, anderseits das Mittel der reziproken Zeiten ein, welche beide der Theorie nach über alle Passagezeiten von Null bis Unendlich zu bilden sind. Nun kommen aber infolge der Kürze der Beobachtungsserie die ganz kleinen und die ganz großen Zeiten weniger oft vor, als ihrer Wahrscheinlichkeit entspricht, indem es in jeder Serie eine größte und eine kleinste Zeit geben wird, während theoretisch alle Zeiten von Null bis Unendlich vertreten sein müßten. Nun ist allerdings die Wahrscheinlichkeit solcher extrem kleiner oder großer Passagezeiten sehr klein, wie man aus der l. c. p. 181 für die einseitigen Erstpassagezeiten abgeleiteten Formel entnehmen kann:

$$(5) \qquad M(t)\,dt = \frac{b}{2\sqrt{\pi D t^3}}\, e^{-\frac{(b-ct)^2}{4Dt}}\, dt.$$

Daher kommt es, daß das Fehlen dieser Werte auf den Mittelwert $\bar{t}$ keinen nennenswerten Einfluß hat. Bei der Bildung

der $\overline{(1/t)}$ jedoch ist zu berücksichtigen, daß gerade für die kleinen Zeiten zwar $M(t)$ sehr klein, aber $1/t$ sehr groß wird, so daß die Produkte $1/t \cdot M(t)$, die in dem Integral

$$\left(\overline{\frac{1}{t}}\right) = \int_0^\infty \frac{1}{t} M(t)\, dt \tag{6}$$

auftreten, einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zu diesem liefern werden. Für große t dagegen, wo beide Faktoren sehr klein werden, ist dieser Beitrag verschwindend klein. Es wird also der positive Term in Formel (1) systematisch verkleinert, der negative nur sehr wenig geändert, so daß D systematisch zu klein herauskommen wird.

Bei der Horizontalbewegung dagegen, wo man die doppelseitigen Erstpassagezeiten beobachtet, kommt es, wie man aus Formel (2) ersieht, nur auf den Mittelwert $\bar{t}'$ an, welcher nach dem Obigen wenig empfindlich in bezug auf diesen systematischen Fehler ist[1]), so daß D_{hor} aus dieser Formel richtig, also größer herauskommt, als aus der Vertikalbewegung.

Es ist nicht schwer, die Verkleinerung von $2D_{vert}$ auch quantitativ zu ermitteln. Es sei τ der kleinste Wert von t, der in der Beobachtungsserie noch vorkommt. Dann wird in Wahrheit bei der rechnerischen Ermittelung von $2D_{vert}$ nicht nach Formel (1) vorgegangen, sondern folgende Größe bestimmt

$$2D_{vert} = b^2 \left\{ \frac{\int_\tau^\infty \frac{1}{t} M(t)\, dt}{\int_\tau^\infty M(t)\, dt} - \frac{1}{\bar{t}} \right\}, \tag{7}$$

aus welcher man das richtige $2D$, nach folgender Formel erhält:

$$2D = 2D_{vert} \int_\tau^\infty M(t)\, dt - \frac{b^2}{\bar{t}} \int_0^\tau M(t)\, dt + b^2 \int_0^\tau \frac{1}{t} M(t)\, dt. \tag{8}$$

Es gilt nun, diese Formel an dem in Tab. I—III enthaltenen Material zu prüfen, was im folgenden wirklich durch-

1) Durch tatsächliche Durchrechnung in einigen Fällen überzeugte ich mich, daß wirklich der Fehler der $\bar{t}$ völlig zu vernachlässigen sei.

geführt wird und zu einer guten Übereinstimmung mit Formel (8) führt. Der dabei allgemein eingeschlagene Weg möge an den Beobachtungen an Quecksilber näher erläutert werden. Zunächst wurde aus den Serien 1—10 ein Mittelwert der Fallgeschwindigkeit v und der beiden Diffusionskoeffizienten D_{hor} und D_{vert} berechnet, wobei für jede Serie als Gewicht die Zahl n der Beobachtungen angenommen wurde. Auf dieselbe Weise wurde die Größe τ ermittelt, indem die kleinsten Werte der t aus jeder Serie durch Mittelbildung vereinigt wurden. Setzt man nun in Formel (8) bzw. (5) die so ermittelten Größen ein, und führt die Integration auf numerischem Wege durch, so erhält man die korrigierten Werte $2D$ (ber.), die, falls unsere Theorie richtig ist, mit den $2D_{hor}$ übereinstimmen müssen.[1])

Ähnlich war der Vorgang bei den Gummigutt- und bei den Ölbeobachtungen, nur daß hier, nachdem infolge kleinerer Fallgeschwindigkeiten eine größere Genauigkeit erreichbar war, nicht alle Serien einer Tabelle auf einmal, sondern in einigen Gruppen zur Verwendung gelangten.

Die zur Berechnung verwendeten Materialkonstanten sind außer den l. c. p. 195 angegebenen bloß die Dichten der Gummigutt- und Ölpartikel. Die Dichte des Gummigutts wurde nach Perrin mit $d = 1{,}20$ angenommen, die des Paraffinöles wurde pyknometrisch zu $d = 0{,}8675$ bestimmt.

In der folgenden Tabelle enthält die 1. Spalte die Nummern der zur Mittelbildung verwendeten Serien, die 2. Spalte die Größe τ, die 3. Kolonne den Mittelwert $\bar{v}$, die 4. den Mittelwert $2D_{vert}$, die 5. den aus Formel (8) hieraus berechneten korrigierten Wert $2D$ (ber.), die 6. Spalte schließlich zum Vergleich den Mittelwert der $2D_{hor}$.

Tabelle IV.

	Nr.	τ	$\bar{v}$	$2D_{vert}$	$2D$ (ber.)	$2D_{hor}$
Hg	1—10	0,4	0,912	0,206	0,334	0,334
Gummigutt	11, 13, 17, 18	0,5 bis 0,6	0,1710	0,274	0,472 bis 0,519	0,496
	14, 15, 16	0,5 bis 0,6	0,272	0,279	0,409 bis 0,453	0,444
	12, 19, 20	0,5 bis 0,6	0,473	0,179	0,283 bis 0,372	0,293
Paffinöl	23, 25, 26	1,6	0,1266	0,0599	0,0802	0,0931
	21, 22, 27, 28	1,0	0,485	0,0508	0,0895	0,0897

1) In Formel (5) wurde dabei für D der Wert D_{hor} gesetzt.

Die Übereinstimmung der beiden letzten Spalten läßt, wie man sieht, nichts zu wünschen übrig, so daß man die oben entwickelte Theorie der Erscheinung als richtig anzusehen haben wird.

Aus den Gummiguttbeobachtungen geht ferner hervor, daß D_{hor}, als Funktion der Geschwindigkeit c betrachtet, einen regelmäßigen Gang aufweist, was bei D_{vert} nicht der Fall ist, wie übrigens auch schon aus Tab. II zu entnehmen ist. Das kommt eben daher, daß zwar unter sonst gleichen Umständen D_{hor} Funktion der c allein ist, D_{vert} dagegen auch noch von τ in komplizierter Weise abhängt, so daß sein Verlauf, besonders wenn nicht sehr lange Serien vorliegen, scheinbar völlig unregelmäßig erfolgen kann, eine Tatsache, die bereits von vielen Autoren bemerkt und als Argument gegen die Berechtigung der Beweglichkeitsbestimmung aus der Brownschen Bewegung herangezogen wurde.[1])

Es möge nicht unerwähnt bleiben, daß in einer älteren Untersuchung R. v. Ettenreich[2]) bereits auf den Unterschied zwischen horizontaler und vertikaler Brownscher Bewegung hingewiesen hat. Auch dort ergaben sich die Abweichungen im gleichen Sinne, wie in dieser Arbeit beschrieben, doch beobachtet Ettenreich keine Passagezeiten, sondern markiert die in äquidistanten Zeitintervallen von den Teilchen eingenommenen Orte. Es ist höchst wahrscheinlich, daß es sich auch da um einen ähnlichen, durch zu kurze Statistik vorgetäuschten Fehler bei der Anwendung der Formel für die der Fallbewegung superponierte Brownsche Bewegung handelt. Von der Diskussion der daselbst angegebenen Versuchsergebnisse wurde jedoch abgesehen, da die von Ettenreich verwendete Registriermethode an Genauigkeit jedenfalls hinter der Passagezeitmessung wesentlich zurückbleibt.

§ 6.

Aus den Ausführungen des vorigen Paragraphen geht hervor, daß der aus den Abweichungen von den gleichmäßigen Fallzeiten berechnete Wert des Diffusionskoeffizienten nicht

1) U. a. D. Konstantinowski, Wiener Ber. 123. (IIa). p. 1734. 1914.

2) R. v. Ettenreich, Wiener Ber. 121. (IIa). p. 1163. 1912.

ohne weiteres zur Bestimmung der Beweglichkeit herangezogen werden kann. Durch Einführung der Korrektur (8) hingegen kommt man zu Werten, die mit den aus der horizontalen Brownschen Bewegung berechneten befriedigend übereinstimmen. Damit erscheint aber noch nicht bewiesen, daß der letztere Wert auch wirklich der richtige ist. Um nun auch dies zu entscheiden, kann man eine Vergleichung dieses Wertes der Beweglichkeit ausführen, und jenes, der aus der Fallgeschwindigkeit vermittelst der bekannten Widerstandsgesetze gefunden werden kann. Bzw. man kann die Sache so ausführen, daß, wie dies bereits l. c. p. 194 f. an einem Beispiel durchgeführt wurde, aus der mittleren Fallgeschwindigkeit c vermittelst Anwendung der Stokesschen Formel die Beweglichkeit B entnommen und in Formel (8) eingesetzt wird. Da in dieser Formel weiters R, T und D bekannt sind, kann aus ihr die Loschmidtsche Zahl N bestimmt werden, aus deren Übereinstimmung mit anderweitig bekannten Werten dann die Berechtigung folgt, den Wert D_{ber} zu Beweglichkeitsbestimmungen zu benützen. Die l. c. abgeleitete Formel für N lautet

$$N = \frac{RT}{D} \cdot \frac{1}{18\pi} \sqrt{\frac{2g(d-d_1)}{\xi^3 \cdot c}}, \tag{9}$$

worin die enthaltenen allgemeinen Größen folgende Bedeutung und Werte haben:

Die Gaskonstante $R = 8{,}315 \cdot 10^7$, die absolute Temperatur $T = 293$, $g = 981$, der Reibungskoeffizient des Wassers $\xi = 0{,}0102$.

Die nun folgenden Tabellen enthalten in der 1. Spalte die Protokollnummer, in der 2. die Fallgeschwindigkeit, in der 3. D_{ber}, in der 4. D_{vert} in absoluter Masse, in der 5. und 6. Spalte die mit N_h bzw. N_v bezeichneten Werte von N, wie sie durch Einsetzung der entsprechenden D aus Formel (9) hervorgehen. Die zum Schlusse angegebenen Mittelwerte wurden wieder durch Benützung der n als Gewichte gebildet.

Aus den Tabb. V, VI und VII ist zunächst wieder zu ersehen, daß nur die aus der Horizontalbewegung folgenden N-Werte mit anderweitigen Bestimmungen verträglich sind, dagegen die aus der Vertikalbewegung zu groß herauskommen, was durch die Ergebnisse des vorigen Paragraphen völlig geklärt erscheint.

Tabelle V.

Quecksilber in Wasser. $d - d_0 = 12{,}6$.

Nr.	$c \cdot 10^5$	$D_h \cdot 10^9$	$D_v \cdot 10^9$	$N_h \cdot 10^{-22}$	$N_v \cdot 10^{-22}$
1	18,15	6,29	3,81	79,2	130,6
2	18,54	5,99	3,35	82,3	147,0
3	21,1	4,91	4,05	94,2	114,1
4	16,22	5,11	2,96	103,0	178,0
5	10,92	5,04	3,55	127,2	181,0
6	18,60	4,82	4,27	102,0	115,2
7	29,4	7,19	3,77	54,8	104,0
8	16,43	4,64	3,30	112,6	158,2
9	11,00	8,03	4,46	79,6	143,5
10	11,73	7,60	4,55	81,5	136,0
			Mittel:	$90{,}0 \cdot 10^{22}$	$139{,}0 \cdot 10^{22}$
			Mittlerer Fehler:	$\pm 6{,}1 \cdot 10^{22}$	

Tabelle VI.

Gummigutt in Wasser. $d - d_0 = 0{,}20$.

Nr.	$c \cdot 10^5$	$D_h \cdot 10^9$	$D_v \cdot 10^9$	$N_h \cdot 10^{-22}$	$N_v \cdot 10^{-22}$
11	2,04	2,63	1,290	71,1	145,1
12	5,04	1,556	1,078	76,5	110,4
13	1,793	3,30	1,941	60,5	102,8
14	3,00	2,46	1,699	62,7	101,6
15	4,20	1,760	0,760	74,2	171,7
16	2,93	3,05	2,880	51,1	54,1
17	1,860	1,672	1,29	117,0	151,9
18	1,579	3,45	2,05	61,7	103,9
19	4,54	1,918	1,139	65,5	110,1
20	5,76	1,504	0,906	74,0	122,9
			Mittel:	$68{,}3 \cdot 10^{22}$	$119{,}4 \cdot 10^{22}$
			Mittlerer Fehler:	$\pm 5{,}2 \cdot 10^{22}$	

Tabelle VII.

Paraffinöl in Wasser. $d - d_0 = 0{,}1325$.

Nr.	$c \cdot 10^5$	$D_h \cdot 10^9$	$D_v \cdot 10^9$	$N_h \cdot 10^{-22}$	$N_v \cdot 10^{-22}$
21	4,29	3,10	2,37	34,0	44,4
22	6,11	2,00	1,12	44,0	78,6
23	3,36	3,07	1,45	38,8	82,0
24	2,14	1,80	1,13	83,0	131,4
25	2,12	4,54	3,78	66,0	79,2
26	3,39	2,51	1,53	47,0	77,2
27	13,18	0,72	0,957	83,4	62,8
28	16,42	0,61	1,34	87,4	40,0
			Mittel:	$59{,}4 \cdot 10^{22}$	$73{,}8 \cdot 10^{22}$
			Mittlerer Fehler:	$\pm 7{,}0 \cdot 10^{22}$	

Innerhalb der angegebenen empirischen Fehlergrenzen erscheinen nun die aus den Gummigutt- und den Ölbeobachtungen erschlossenen Werte der Loschmidtschen Zahl in bester Übereinstimmung mit dem momentan als wahrscheinlichsten angenommenen $N = 60{,}5 \cdot 10^{22}$. Die Beobachtungen an Quecksilber hingegen liefern auch aus der Horizontalbewegung einen zu großen Wert. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß es sich da um eine ähnliche Erscheinung handelt als bei der, in einer in Kürze nachfolgenden Arbeit bei der Brownschen Bewegung in Gasen näher beschriebenen, doch könnte es sich auch um eine rein zufällige, durch zu kleine Statistik vorgetäuschte Abweichung handeln, um so mehr, als andere Autoren an demselben Material aus horizontaler Brownscher Bewegung bessere Resultate erhalten haben.[1])

Im großen und ganzen scheint also bewiesen zu sein, daß die Anwendung von Formel (2) auf die Brownsche Bewegung ohne Einfluß der Schwere zu richtigen Werten der Beweglichkeit führt.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die an einem in einer Flüssigkeit herabsinkenden Partikel in vertikaler Richtung gemessenen Erstpassagezeiten durch die Teilstriche eines Okularrasters im Beobachtungsmikroskop zu kleineren Werten der Diffusionskoeffizienten führen als die an dem gleichen Partikel gemessenen horizontalen „doppelseitigen" Erstpassagezeiten. Die Erscheinung tritt im gleichen Sinne bei Teilchen aus verschiedenem Material und verschiedener Größe auf.

2. Es werden systematisch alle Möglichkeiten diskutiert, die zu dieser Anomalie führen können und schließlich die Vermutung geäußert, daß die zur Berechnung aus der vertikalen Brownschen Bewegung verwendete Formel auf die Beobachtungen infolge zu kleiner Statistik nicht anwendbar sein könnte.

3. Auf Grund dieser Annahme wird eine Korrektionsformel entwickelt und auf die Beobachtungsresultate angewendet. Es zeigt sich, daß die Anwendung dieser Korrektur

1) P. Böhi, Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. Zürich. 56. 1911. erhält $N = 68 \cdot 10^{22}$.

die Anomalie völlig verschwinden läßt. Die Beobachtungen in der Horizontalen bedürfen einer Korrektur nicht.

4. Um zu zeigen, daß der aus der Horizontalbewegung errechnete Wert des Diffusionskoeffizienten zu richtigen Werten der Beweglichkeit führt, wird umgekehrt mittels der Stokesschen Formel die Beweglichkeit aus der mittleren Fallgeschwindigkeit berechnet und hiermit aus der Brownschen Bewegung die Loschmidtsche Zahl N bestimmt. Sie ergibt sich in guter Übereinstimmung mit anderweitigen Messungen.

5. Alle Meßmethoden, die die Abweichungen von der gleichmäßigen Fallbewegung kleiner Teilchen zur Beweglichkeitsbestimmung heranziehen, geben ohne die hier entwickelte Korrektur systematisch zu kleine Werte.

Prag, im März 1919.

(Eingegangen 1. April 1919.)

3. *Über elektrometrische Untersuchungen; von E. Schreiber.*[1])

Die unliebsamen Störungen, die sich beim Messen mit dem Quadrantelektrometer einstellten, gaben in den letzten Jahren zu genauen Untersuchungen über die Entstehung ihrer Ursachen Anlaß. In erster Linie sind die instruktiven Versuche, die die Herren Hallwachs[2]), Orlich[3]) und Schultze[4]) anstellten, zu nennen. Hr. Hallwachs hat zuerst auf die Wirkung der Kontaktpotentialdifferenzen als Hauptstörungsquellen hingewiesen. Die Herren Orlich und Schultze haben ihre eigenen und bis dahin bekannten Erfahrungen in der Neukonstruktion ihres Elektrometers verwertet und ihre sehr umfangreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen in genannten Abhandlungen niedergelegt. Durch die getroffenen Verbesserungen wurde das Quadrantelektrometer so vervollkommnet, daß es jetzt den meisten Ansprüchen auf äußerst genaue und hochempfindliche Messungen in hohem Grade gerecht wurde. Gleichzeitig mit der Arbeit des Hrn. Orlich erschien eine theoretische Abhandlung des Hrn. G. W. Walker.[5]) Später wurde die Theorie des Quadrantelektrometers durch die Herren H. Scholl[6]), J. del Pulgar und

1) Die Veröffentlichung der vorliegenden Abhandlung kann erst jetzt erfolgen, da der Verfasser zum Heeresdienst eingezogen war. Die experimentellen Untersuchungen und ein Teil der Zusammenstellung des Versuchsmaterials wurden kurz vor Kriegsausbruch abgeschlossen.

2) W. Hallwachs, Wied. Ann. 29. p. 1—47. 1886.

3) E. Orlich, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 23. p. 97—113. 1903.

4) H. Schultze, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 27. p. 65—75. 1907; 28. p. 61—69. 1908.

5) G. W. Walker, Phil. Mag. (6) 6. p. 238—250. 1903; Proc. Phys. Soc. 18. p. 453—467. 1903.

6) H. Scholl, Phys. Zeitschr. 9. p. 915—919. 1908.

Th. Wulf[1]), A. Anderson[2]), J. Villey[3]) und R. Beattie[4]) vervollständigt. Keine der experimentellen Arbeiten macht jedoch die Reduktion der Schwingungsdauer der Nadel zum Gegenstand genauer Untersuchungen, einen Hauptfaktor, dessen Lösung die Leistungsfähigkeit des Instruments wesentlich erhöht. Dies nahmen erst Hr. F. Paschen[5]) und in der neuesten Zeit die Herren G. Hoffmann[6]) und C. Mülly[7]) in Angriff. Sie ließen sich vom Gedanken leiten, daß bei möglichst kleinem Trägheitsmoment des schwingenden Systems eine wesentliche Reduktion der Schwingungsdauer erreichbar wäre. Auf verschiedenem Wege ist das Problem gelöst. Hr. Paschen benutzt das Modell eines kleinen Quadrantelektrometers mit Zylinderquadranten und einem äußerst dünnen Kupferfolienplättchen als Nadel. Die Empfindlichkeit beträgt $1 \cdot 10^{-4}$ Volt pro 1 mm bei 2 m Skalenabstand. Das Instrumentchen hat 15 Sek. Schwingungsdauer. Hr. Hoffmann versucht es mit einer Kombination des Hankelschen Elektrometers und Quadrantelektrometers und erreicht Schwingungsdauern von 10—15 Sek. bei einer Empfindlichkeit von $1\,\mathcal{V} = 3000$ mm. Hr. C. Mülly vervollständigt eine von Hrn. A. Kleiner[8]) bereits gegebene Konstruktion. Bei diesem Instrument sind die Flügel der Nadel abwärts gebogen. Der Hohlraum der Quadranten muß daher Zylinderform annehmen. Die Nadel besitzt eine Schwingungsdauer von 10—17 Sek. und kommt nach 3 bis 5 Schwingungen zur Ruhe. Die Empfindlichkeit beträgt 20 000—45 000 Sek. pro 1 Volt je nach der Dicke des Fadens.

Soweit sich übersehen läßt, ist man bis jetzt noch nicht der Frage näher getreten, ob sich an der längst bewährten Dolezalekschen Form des Quadrantelektrometers, wie sie von dem Mechaniker Bartels in Göttingen geliefert wird, und

1) J. del Pulgar u. Th. Wulf, Ann. d. Phys. 30. p. 697—718. 1909.

2) A. Anderson, Phil. Mag. (6) 23. p. 380—385. 1912.

3) J. Villey, Ann. chim. phys. 26. p. 443. 1912; Compt. rend. 153. p. 767—769. 1911.

4) R. Beattie, Electrician 70. p. 697—718. 1913.

5) F. Paschen, Phys. Zeitschr. 7. p. 492. 1906.

6) G. Hoffmann, Phys. Zeitschr. 13. p. 480—485; p. 1029 bis 1034. 1912.

7) C. Mülly, Phys. Zeitschr. 14. p. 237—240. 1913.

8) A. Kleiner, Vierteljahrschrift d. N. G. Zürich. p. 126. 1906.

die jetzt allgemein verbreitet ist, Verbesserungen anbringen lassen, die die Handhabung des Instruments wesentlich erleichtern und den Wunsch nach kurzer Schwingungsdauer trotz hoher Empfindlichkeit erfüllen. Darüber habe ich einige Versuche angestellt, die ich im folgenden mitteilen will.

I. Mechanischer Teil.

Wie Fig. 1 erkennen läßt, ist die ursprüngliche Dolezaleksche Konstruktion in Bartelscher Ausführung gewahrt. Zunächst sei auf eine kleine Abänderung aufmerksam gemacht, die sich in ähnlicher Form bei den neueren Instrumenten vorfindet. Durch das Anbringen einer Tangentialschraube *T* läßt sich die genaue Justierung der Nadel innerhalb der Quadrantenschlitze schneller erreichen, ohne daß dabei auf den Torsions-

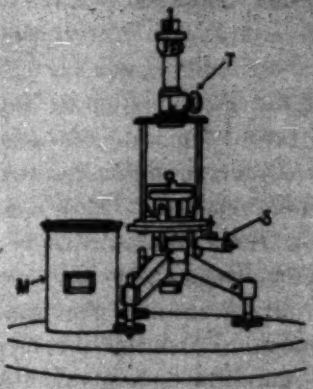


Fig. 1.

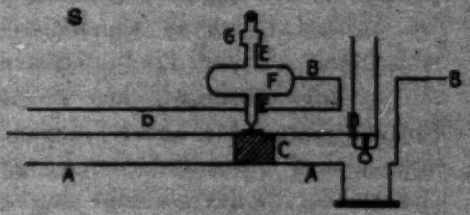


Fig. 2.

knopf und somit auf das ganze Instrument ein mechanischer Druck ausgeübt wird, wie es früher leicht vorkam. Dann war immer lange Zeit nötig, bis sich die Nadel vollkommen beruhigt hatte.

Einen weiteren großen Vorteil bietet das Anbringen eines Elektrometerschlüssels *S* (Figg. 1 u. 2) direkt an den Klemmschrauben, die als Zuleitungen zu den Quadranten dienen. In einer früheren Arbeit[1]) habe ich auf das unsichere Arbeiten des gebräuchlichen Rutherfordschen Schlüssels[2]) hingewiesen und die Kontakte durch Platin ersetzt. Die Angaben sind

1) E. Schreiber, Göttinger Inaug.-Diss. 1912; Ann. d. Phys. 41. p. 767. 1913.

2) E. Rutherford, Radioaktivität, p. 99. 1907. Deutsche Ausgabe.

bei der neuen Konstruktion[1]) verwertet. Für die durchschnittlichen Arbeiten mit dem Quadrantelektrometer zeichnet sich der neue Schlüssel durch seine einfache Konstruktion und einfache Handhabung aus. Ein Messingrohr *A* von 11 mm lichter Weite und 9 cm Länge ist an dem einen Ende rechtwinkelig umgebogen. An dieser Stelle trägt das Kniestück ein nach unten führendes Ansatzrohr, das durch eine Kapsel verschlossen werden kann. Dieses Ansatzrohr dient dazu, um durch seine kleine Öffnung von unten her mittels eines Schraubenschlüssels den Zuleitungsdraht *D* an den Klemmen des Elektrometers zu befestigen. An das obere Ende des Kniestückes ist eine kleine Messingscheibe *B* angelötet, die mit drei Löchern versehen ist, um den Schlüssel *S* an das Elektrometergehäuse festzuschrauben. Im Innern des großen Messingrohres *A* befindet sich ein Halbzylinder *C* aus echtem Bernstein als Isolator. Dieser trägt ein Platinplättchen, das mit dem Zuleitungsdraht *D* fest verbunden ist. Mittels Schrauben wird der Bernstein mit dem äußeren Messingrohr *A fest* verbunden, um so schädliche elektrostatische Effekte zu vernichten. Auf dem Platinplättchen ruht ein feiner Platinstift, der an ein Messingstäbchen *E* gelötet ist. Dieses hat eine Führung durch das äußere Messingrohr *A* und ist oben mit einer dicken Messingscheibe *F* versehen, die durch ihr verhältnismäßig großes Gewicht den einwandfreien Kontakt des Platinstiftes mit dem Platinplättchen bewirkt. Der Stift besitzt oben eine zweite Führung *G*, die an das Elektrometer angeschraubt ist. Ein dünnes Spiralfederchen verbindet der Sicherheit halber den Führungsstift mit dem Elektrometergehäuse, so daß beide gleichzeitig gut geerdet werden können. Durch Emporziehen des Stiftes wird der Kontakt des Platinstiftes mit dem Platinplättchen gelöst und hierdurch der Zuleitungsdraht *D* gleichzeitig isoliert. Es sei noch kurz erwähnt, daß der Elektrometermantel *M* (Fig. 1) außen und innen matt schwarz gebrannt ist, um so bei subjektiver Ablesung der Skala das durch Reflexion schädlich wirkende Licht zu vernichten. Der Träger des Torsionsknopfes und die Stellschrauben

1) G. Rümelin, Phys. Zeitschr. 12. p. 460. 1911, beschreibt die Konstruktion eines Elektrometerschlüssels mit Platinkontakten, der eine vielseitige Verwendung zuläßt.

des Dreifußes sind mit gelbem Messinglack überstrichen. Dem Ausprobieren einer geeigneten Elektrometernadel ist eine ganz besondere Sorgfalt gewidmet. Denn ihr Gelingen befriedigt die zweite Frage nach der Reduktion der Schwingungsdauer. Die bisher üblichen Nadeln aus der Werkstätte von Bartels bestehen aus Papier, das mit dünner Zinnfolie überzogen ist. Ihnen haften jedoch sehr bedenkliche Nachteile an. Erstens ist es ziemlich schwierig, sie so herzustellen, daß genaue Symmetrie ihrer Formen gewahrt bleibt. Zweitens fasern ihre Ränder leicht aus, weshalb durch Überspringen feiner Fäserchen auf die Quadranten beim Aufladen der Nadel starke Störungen auftreten. Drittens ist Papier sehr hygroskopisch. Hierdurch zeigen sich im Laufe der Untersuchungen kleine Änderungen im Gewicht der Nadel, die die konstante Empfindlichkeit des Instruments während eines Versuchs beeinträchtigen müssen. Allen diesen Fehlern kann man durch Glimmer[1]) begegnen. Er ist leicht im Handel in möglichst dünnen, vollkommen ebenen Platten zu beziehen. (Die durchschnittliche Dicke der Stücke, über die ich verfügte, betrug 0,009 bis 0,015 mm.) Auf mechanischem Wege können mit diesem Material sehr präzis gearbeitete, symmetrische Nadeln hergestellt werden. Hierbei ist ein Ausfasern des Randes auch im Laufe der Zeit gänzlich ausgeschlossen. Über die hygroskopischen Eigenschaften des Glimmers habe ich einige rohe Messungen angestellt, die für praktische Zwecke jedoch vollständig ausreichen. — Ich benutzte die später zu Versuchszwecken gebrauchten Glimmernadeln und verglich ihr Verhalten mit dem einer Papiernadel, die mir Hr. Bartels gütigst zur Verfügung gestellt hatte. Die beiden Nadeln wurden vor dem Versuch auf 0,1 mg genau gewogen und dann in einem Exsikkator mit Trockensubstanz aufgehängt. Nach 7 Tagen wurden sie herausgenommen und gewogen. Nachdem die Trockensubstanz durch Wasser ersetzt war, wurde der Apparat von neuem verschlossen. Nach weiteren 7 Tagen wurden die

1) E. Rutherford, Die Radioaktivität, p. 95. 1907. Deutsche Ausgabe; Handbuch der Radiologie, Bd. II, p. 66. 1913, empfiehlt versilberte Glimmerplättchen; auch H. Scholl (l. c.) beschreibt eine platinierte Glimmernadel. Beide Verfasser gehen in ihren Abhandlungen auf die erzielten Erfolge nicht näher ein.

Nadeln wieder gewogen und so die Gewichtszunahme bestimmt. Der Feuchtigkeitsgehalt wurde mit einem Hygrometer ermittelt. Das Versuchsergebnis war folgendes: Bei der Papiernadel betrug die Gewichtszunahme 0,13 mg bei Zunahme der relativen Feuchtigkeit um 1 Proz., die Glimmernadel zeigte keine Gewichtsvermehrung. — Also auch in dieser Hinsicht bietet der Glimmer große Vorzüge.

Für die Konstruktion der Elektrometernadel sind folgende Gesichtspunkte maßgebend: Die Schwingungsdauer eines schwingenden Systems ist bekanntlich direkt proportional der Wurzel seines Trägheitsmomentes und umgekehrt proportional der Wurzel der ausgeübten Direktionskraft. Zur Reduktion der Schwingungsdauer können also zwei Wege eingeschlagen werden. Der nächstliegende und auch bequemste ist wohl eine geeignete Änderung der Direktionskraft. Ihr sind jedoch, wie später angeführte Versuche zeigen, sehr bald Grenzen gesetzt. Einen größeren Spielraum läßt dagegen die Änderung des Trägheitsmomentes zu, für die zwei Anhaltspunkte gegeben sind, nämlich erstens eine Gewichtsverminderung und zweitens in diesem speziellen Fall eine passende Nadelform. Aus den äußerst dünnen Glimmerplättchen können Nadeln von außerordentlich geringem Gewicht bis zu 16,1 mg hergestellt werden, die trotz ihrer Feinheit immer noch die nötige Steifheit besitzen. Die günstigste Nadelform wird durch das kleinste Trägheitsmoment bestimmt. Theoretische Überlegungen fordern, daß dann das Gesamtgewicht der Nadel möglichst klein genommen und ihr durch Abwärtsbiegen der Flügel Zylinderform gegeben werden muß. Was den letzten Punkt betrifft, so sind dann auch die gebräuchlichen horizontalen Quadranten durch zylindrische zu ersetzen. Dieser Anordnung stehen jedoch allerlei Bedenken entgegen. Der Versuch zeigt, wie Hr. Hallwachs[1]) gefunden hat, daß bei der Anwendung von Zylinderquadranten schon kleine seitliche Verschiebungen der Nadel ganz bedeutende Änderungen der konstanten Empfindlichkeit des Instrumentes zur Folge haben. Über diesen Nachteil hilft dagegen die gebräuchliche horizontale Nadel mit horizontalen Quadranten hinweg. Da sich meine Messungen

1) W. Hallwachs, l. c.

auf die weitverbreiteten Quadrantelektrometer erstrecken, kommen nur die letzteren in Betracht. Für eine wesentliche Reduktion des Trägheitsmoments ist in diesem Falle nur ein möglichst kleines Gesamtgewicht der Nadel und eine geeignete Nadelform zulässig. Diesen Forderungen ist bei ihrer Herstellung Rechnung getragen. Ehe ich auf die Versuchsergebnisse näher eingehe, wird im folgenden die Nadel kurz beschrieben.

Die Figg. 3a—d kennzeichnen zum Teil die verschiedenartigen Formen, die angewandt werden. Um sie recht säuberlich aus den Glimmerplatten auszuschneiden, wird die gewünschte Form aus einer Metallplatte präzise angefertigt. Der Glimmer wird auf eine glatte Unterlage, am besten auf Spiegelglas gelegt und die Metallschablone fest aufgepreßt. Mit einer ganz feinen Stecknadel gelingt es leicht, Nadeln zu erhalten, ohne daß der Rand ausgefranzt ist. Die Größe ihrer Längsachsen wechselt zwischen 4,5 cm bis 2,8 cm. Der Nadelwinkel beträgt 90°. Diese Wahl ist getroffen, damit bei genau symmetrischer Einstellung zwischen den Quadrantenschlitzen gerade die Hälften der Nadel bis je zu den Hälften der Quadranten reichen. Die Frage bleibt offen, ob eine gesetzmäßige Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Größe des Nadelwinkels besteht. Diese stellt Hr. H. Schultze[1]) durch Versuche, die er an dem von ihm konstruierten Elektrometer ausgeführt hat, fest und findet 60° als günstigen Nadelwinkel. Messungen des Hrn. E. Cohnstädt[2]) ergeben eine Zunahme der Empfindlichkeit um 37 Proz., wenn der Nadelwinkel von 45° um denselben Betrag wächst.

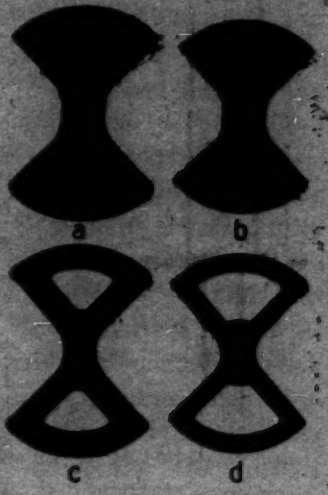


Fig. 3.

1) H. Schultze, l. c.
2) E. Cohnstädt, Phys. Zeitschr. 7. p. 380. 1906.

Nachdem die Nadeln wie oben beschrieben hergestellt sind, werden sie durch Kathodenzerstäubung metallisch leitend gemacht. Ein für diesen Zweck äußerst praktischer, sehr billiger und leicht handlicher Apparat hat dieses Aussehen (Fig. 4). Als Anode dient ein Messingrohr *A*, auf das oben ein Messingteller gelötet ist. In diesen ist passend zu dem Umfang des Kathodenrohres *K* (ein Glasrohr mit eingeschmolzenem Platindraht) eine Nute eingelassen, um so das Kathodenrohr *K* durch Picëin gut luftdicht abzuschließen. In die Anode kann ein zweites Messingrohr mit einem etwas kleineren aufgelöteten Teller eingesteckt werden, in den der Träger *A'* der zu bestäubenden Gegenstände fest eingeschraubt wird. Die beiden Messingstangen *A'* sind oben mit Gewinde versehen. Hierdurch kann mit je zwei Muttern der Messingring *A''* in jeder beliebigen Höhe festgestellt werden. *A''* besitzt eine Reihe feiner Löcher, in denen das Material, das bestäubt werden soll, durch seitliche Schrauben festgeklemmt wird. Durch ein Glasrohr, das mit Siegellack in die Anode *A* eingekittet ist, wird der ganze Apparat mit der Luftpumpe verbunden. Eine gute metallische Bestäubung wird erhalten, wenn der Prozeß im Wasserstoffvakuum ausgeführt und Fett- und Quecksilberdampf durch Kokosnußkohle, die durch flüssige Luft gekühlt ist, absorbiert wird. Als Stromquelle wird eine Hochspannungsbatterie benutzt. Nach kurzer Zeit, etwa 20 Minuten, hat sich der Glimmer mit einem prachtvollen Platinspiegel überzogen, der unter günstigen Versuchsbedingungen sehr fest haftet. Die fertige Nadel wird dann auf den Nadelhalter geschoben. Dieser besteht aus einem dünnen Aluminiumstäbchen von 1 mm Dicke und 4 cm Länge. In $^1/_3$ seiner Länge trägt es die Spiegelfassung und ist an seinem Ende mit einem Gewinde versehen. In dieses wird

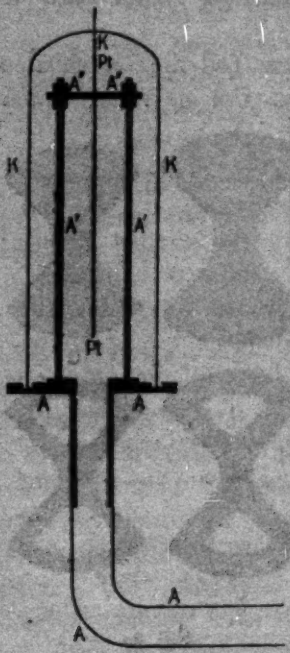


Fig. 4.

eine Mutter von 1,9 mm Dicke und 1,1 mm Gewindegang eingeschraubt; auf das Schräubchen wird ein dünnes Aluminiumplättchen von 0,1 mm Dicke und 5,5 mm Durchmesser aufgesetzt. Darauf liegt dann die Glimmernadel, die wieder mit einem zweiten Aluminiumplättchen wie oben bedeckt wird. Beide Aluminiumplättchen sollen der Nadel den nötigen festen Halt geben. Eine zweite Mutter wie oben wird eingeschraubt, und diese preßt dann das ganze System fest zusammen. Zuletzt wird Nadel und Nadelhalter in die Drehbank eingespannt und genau ausgerichtet. (Bei den Maßen bin ich zu den kleinsten, eben noch zulässigen Grenzen heruntergegangen.) Zu den Versuchszwecken werden einfache und doppelte Nadeln benutzt. Die letztere wird so zusammengesetzt, daß auf das oben genannte zweite Aluminiumplättchen ein zweites kleines Aluminiumzylinderchen ohne Gewinde aufgeschoben wird, dessen am besten gewählte Höhe von 3 mm durch das Experiment ausprobiert ist; dann folgen wieder ein Aluminiumplättchen, die zweite Nadel, ein Aluminiumplättchen und als Abschluß eine Mutter, die das ganze Nadelsystem fest zusammenhält. Das Gesamtgewicht der einfachen Nadel beträgt je nach der Größe der Nadelform 232—166 mg und das der Doppelnadel 324—219 mg.

Die Elektrometernadel hängt an einem Quarzfaden, der nach einer im Prinzip ganz ähnlichen Methode, wie sie von A. Bestelmeyer[1]) beschrieben ist, durch Platinieren leitend gemacht wird. Durch die Tangentialschraube und die mikrometrische Höhenverstellung am Torsionsknopf gelingt die symmetrische Einstellung des neuen Nadelsystems (gleiche Ausschläge nach beiden Seiten bei gleichem Nadelpotential mit wechselndem Vorzeichen) verhältnismäßig schnell, meistens nach wenigen Minuten. Zum Vergleiche sei erwähnt, daß ein fehlerloses Arbeiten der Papiernadel nach weit längerer Zeit, manchmal erst nach Wochen, möglich ist, wenn bei hohen Empfindlichkeiten gemessen wird. Alle Versuche sind mit einer Empfindlichkeit von durchschnittlich $0{,}6 \cdot 10^{-4}$ bis $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ Volt pro 1 mm Skalenteil ausgeführt. Hierbei ist der Fernrohrabstand 4 m gewählt, um äußere Störungsquellen, wie z. B.

1) A. Bestelmeyer, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 25. p. 339. 1905.

Wärmestrahlung durch die Skalenbeleuchtung, zu vermeiden. Auch vor Temperaturschwankungen, die leicht zu schwachen Luftströmungen im Innern des Elektrometergehäuses Anlaß geben können, ist das Instrument sorgfältig zu schützen. Der Versuch zeigt, daß ein gelinder Gegenzug im Zimmer schon genügt, um die Nullage der Nadel um einige Millimeter zu verschieben. Das Instrument wird daher an einer verdunkelten Stelle aufgestellt, an der im Laufe des Tages kaum erhebliche Temperaturänderungen auftreten.

Das Elektrometer wird öfters auf Isolation, die durch echten Bernstein bewirkt ist, geprüft. Sie erweist sich als ganz vorzüglich. Kleine Schwankungen der Nadel auf zu- oder abnehmende Zahlen treten dabei immer auf. Bei der hohen Elektrometerempfindlichkeit sind sie sicher der Einwirkung der γ-Strahlung der Luft beizumessen.

Es sei hier auf eine Erscheinung hingewiesen, die sich bei neuen Elektrometern mit frisch hergestellten Bernsteinisolationen immer zeigt. Ist das Instrument gut justiert, dann beginnt die Nadel zu wandern, sobald die Erdung des einen Quadranten aufgehoben ist. Man muß auf das Herauskriechen freier Ladungen schließen, die sich dem Quadranten mitteilen. Diese Ladungen können nur von den Isolationen herrühren. Werden diese nämlich der Bestrahlung durch ein radioaktives Präparat (Polonium) ausgesetzt, dann werden die Ladungen vorübergehend beseitigt. Ist das Präparat nur kurze Zeit weggenommen, dann machen sich die Ladungen von neuem zunächst ein wenig bemerkbar, nach längerer Zeit wandert die Elektrometernadel wieder mit derselben Geschwindigkeit aus ihrer Ruhelage wie früher, sobald die Erdung des einen Quadrantenpaares weggenommen wird. Auch die früher übliche Methode, Erwärmen der Isolatoren mit der Flamme, die den störenden Effekt nicht beseitigt sondern nur noch steigert, wird mit demselben Mißerfolg angewandt. Erst im Laufe der Zeit verschwinden diese Ladungen ganz von selbst. Zur Erklärung dieser Erscheinung möchte ich Beobachtungen anführen, die ich in einer früheren Arbeit[1]) näher beschrieben habe; es läßt sich vermuten, daß bei allen frisch hergestellten

1) E. Schreiber, l. c.

Isolatoren innere molekulare Kräfte (Spannungen) vorhanden sind, deren Ausgleich dauernde statische Ladungen auslöst. Nur Paraffin und Schwefel zeigen diese Erscheinung nur in ganz geringem Maße, so daß diese sich wohl am vorteilhaftesten als Isolationsstützen empfehlen. Doch der im Laufe der Zeit brüchig werdende Schwefel und das bei höheren Temperaturen leicht erweichende Paraffin bieten für die Dauer keine soliden Stützen. Man ist gezwungen, für dauerhafte Isolationsstützen den sehr gut isolierenden echten Bernstein zu verwenden. Zur möglichst schnellen Reduktion der lästigen Ladungserscheinung empfiehlt es sich für die Praxis, die Isolationsstützen möglichst dünn zu wählen, weil sich dann der Spannungsausgleich innerhalb des Materials am schnellsten vollziehen kann.

Die Eichung des Instruments ist sehr oft vorgenommen und ergibt unter denselben Bedingungen im wesentlichen dieselbe Empfindlichkeit. Geringe Abweichungen um wenige Millimeter stellen sich immer ein. Nach den Versuchen des Hrn. H. Schultze[1]) rühren diese Erscheinungen von den Änderungen der Kontaktpotentialdifferenzen her, die durch starke Luftfeuchtigkeitsschwankungen und die veränderliche Beschaffenheit der Oberflächenschicht der Nadel und der Quadranten bedingt sind. Ob jedoch bei den vorliegenden Messungen dieser Einfluß sich in so hohem Maße fühlbar macht, darüber kann man zweifeln, wenn man bedenkt, daß nach den Feuchtigkeitsbeobachtungen, die über längere Zeit hinaus angestellt sind, sich nur geringe Änderungen um wenige Prozent ergeben haben, und daß die Oberfläche der platinierten Nadel und die der vergoldeten Quadranten infolge der chemischen Beständigkeit der Edelmetalle wohl kaum äußeren Einwirkungen, die die Konstanz der Kontaktpotentialdifferenzen beeinträchtigen könnten, unterworfen sind. (Es sei erwähnt, daß etwa erst ein halbes Jahr später, als die Nadel platiniert und die Quadranten vergoldet waren, die endgültigen Versuche begonnen haben. Frisch hergestellte Oberflächen, die auf das Versuchsergebnis nachhaltig einwirken können, sind dadurch vermieden.) Weit eher dürfte der elektrische Zustand der Erdoberfläche

1) H. Schultze, l. c.

diese Abweichungen auslösen. Denn nach den neueren luftelektrischen Untersuchungen hat die Erde an ihrer Oberfläche im allgemeinen eine schwache negative Ladung, deren Größe dauernde Schwankungen, die zum Teil wohl durch atmosphärische Einflüsse hervorgerufen werden, zeigt. Verbindet man das Elektrometer mit der Erde, so teilen sich ihm die Ladung nebst ihren Schwankungen mit. Diese müssen, wie elektrostatische Überlegungen beweisen, die elektrischen Richtkräfte der Nadel beeinflussen und die geringen Störungen verursachen.

Die Größe der Elektrometerempfindlichkeit hängt von der Art des Nadelpotentials und der an ein Quadrantenpaar angelegten Spannung ab. Die beigefügte Tab. 1 soll dies zeigen.

Tabelle 1.

V	v	x (mm)	Δ (mm)
+ 102 V	+ 0,04 V	321,8	6,8
+ 102 V	− 0,04 V	354,8	
− 102 V	+ 0 04 V	328,6	52,2
− 102 V	− 0,04 V	302,6	

Hierin bezeichnete V das Nadelpotential, v die an ein Quadrantenpaar angelegte Spannung, x den Elektrometerausschlag und Δ die Differenzen.

Die Differenzen der Ausschläge bei gleichem $-v$ und verschiedenem V sind sehr groß; am kleinsten ist der Unterschied bei $+v$ und verschiedenem V. Die größte Elektrometerempfindlichkeit gibt eine hohe positive Nadelspannung und eine negative Ladung des Quadrantenpaares; den kleinsten Wert dagegen zeigt große negative Nadelspannung und eine negative Ladung der Quadranten. Diese Versuchsergebnisse verlangt die allgemeine Lehre der Elektrostatik. Denn wird ein Quadrantenpaar isoliert und auf das Potential v geladen, so beträgt der wahre Wert der auf die Nadel wirkenden Kräfte $v'' = v + v' \cdot v'$ setzt sich erstens aus dem Ladungspotential der Erdoberfläche, zweitens aus der Ladungsmenge, die durch Influenzierung des Quadranten seitens der auf hohes Potential geladenen Elektrometernadel gebunden ist, und drittens aus der durch die Kontaktpotentialdifferenzen bewirkten Ladung des zur Messung benutzten Quadrantenpaares zusammen. Die

Kontaktpotentialdifferenzen sind experimentell ermittelt und betragen zwischen den beiden Quadranten +0,02 Volt und der Nadel und den Quadranten — 0,301 Volt. Man sieht hieraus, daß die negative Kontaktpotentialdifferenz überwiegt, die sich dem zur Untersuchung gebrauchten Quadrantenpaar mitteilt. Zu dieser addiert sich die negative Ladung der Erdoberfläche und die negative Influenzladung, sobald die Elektrometernadel auf ein hohes positives Potential gebracht wird. Legt man jetzt noch an das Quadrantenpaar eine negative Spannung, so wird die bereits vorhandene negative Ladung noch weiter vermehrt. In diesem Falle muß der maximale Ausschlag der Elektrometernadel erfolgen. Ähnliche Überlegungen geben über die anderen Fälle Aufschluß.

Das Nadelpotential ist einer Batterie, die nach den Angaben des Hrn. F. Krüger[1]) konstruiert ist, entnommen. Um die Gefahr ihrer Zerstörung, die bei den käuflichen durch längeren Kurzschluß leicht herbeigeführt wird, herabzumindern sind den Elementen außer den mit Cadmiumsulfatlösung gut getränkten Wattepfropfen auch noch wenige Tropfen der konzentrierten Lösung hinzugefügt. Dies läßt sich leicht erreichen, wenn man den mit der Lösung gesättigten Wattepfropfen auf das pulverisierte Cadmiumsulfat fest aufpreßt, dann wenige Tropfen Lösung einträufelt und mit einer ähnlichen Watteschicht gut verschließt, damit nicht die jetzt folgende Pasta in die Lösung fällt. Die fertigen Elemente vertragen einen während längerer Zeit (nach Versuchen 24 Stunden) anhaltenden Kurzschluß gut. Sie erleiden allerdings einen momentanen Spannungsverlust von 40—70 Proz., haben sich jedoch nach acht Tagen wieder erholt. Die Spannung der Batterie, die zwei Jahre hindurch jeden Monat geprüft wurde, blieb vollständig konstant.

II. Versuchsergebnisse.

1. Einfluss der Nadelform.

a) Auf die Elektrometerempfindlichkeit.

Bei allen Messungen wird die Quadrantschaltung angewandt, d. h. ein Quadrantenpaar ist geerdet, das andere wird mit einer niedrigen Spannungsquelle verbunden, und die Nadel ist auf

1) F. Krüger, Phys. Zeitschr. 7. p. 182. 1906.

ein verhältnismäßig sehr großes Potential aufgeladen. Die verschiedenen Nadelsysteme werden in der beschriebenen Weise zusammengesetzt und vorsichtig in den Quadrantenzwischenraum gebracht. Nachdem durch langsames Senken des Aufhängefadens (es wird ein platinierter Quarzfaden von 6 cm Länge und 7—8 μ Dicke benutzt) sich dessen Häkchen in den Nadelhalter eingehängt hat, wird an der Mikrometerschraube, die zur Vertikalverschiebung am Torsionsknopf angebracht ist, so lange gedreht, bis nach dem Augenmaß die Nadel genau in der Mitte der Quadranten frei schwebt. Nach einiger Übung läßt sich dies mit guter Präzision durchführen. Die Tangentialschraube erleichtert jetzt die genaue symmetrische Einstellung in die Quadrantenschlitze. Wenige Drehungen an den Stellschrauben des unteren Dreifußes genügen dann, um das Elektrometer für die Messungen gebrauchsfähig zu haben. Die Ausschläge der Nadel zeigen hierbei den größten Wert auf zu- oder abnehmende Zahlen, sobald die Hilfsspannung bei gleichzeitig geerdeten Quadranten angelegt wird. Darüber wird später ausführlicher berichtet. Was die Schnelligkeit der Orientierung des Elektrometers anbelangt, so haben die doppelten Nadeln vor den einfachen den Vorzug. An Hand der Versuche wird zunächst das Arbeiten der einfachen Nadeln beschrieben. Es ist zu unterscheiden zwischen den einfachen Nadeln, die nicht ausgeschnitten (s. Figg. 3a und 3b), und solchen, die ausgeschnitten sind (s. Figg. 3c u. 3d). Das Gewicht der ersteren liegt innerhalb der Grenzen 0,2323 g und 0,1735 g und das der zuletzt genannten zwischen 0,1725 g und 0,1626 g. Die Kurven von Figg. 5a u. 5b veranschaulichen die Abhängigkeit der Elektrometerempfindlichkeit von den Nadelgewichten und zwar gilt —— für die nicht ausgeschnittenen Nadeln und ..... für die ausgeschnittenen Nadeln.

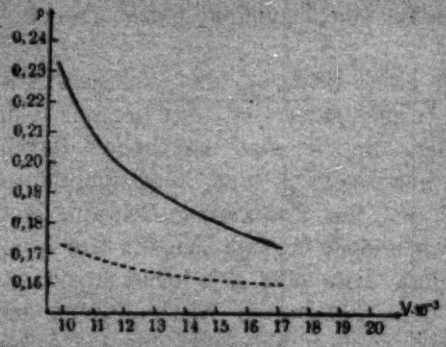


Fig. 5a.

Der Versuch zeigt, daß das Gewicht der nicht aus-

geschnittenen einfachen Nadeln die Elektrometerempfindlichkeit in hohem Grade beeinflußt. Diese nimmt anfangs mit dem Gewichte ganz allmählich zu, um dann von dem Gewichte 0,197 g ab schnell anzusteigen. Diesem Gewichte entspricht ein Nadeldurchmesser von 4 cm. Ganz anders verhalten sich die ausgeschnittenen Nadeln. Die Zunahme der Empfindlichkeit erfolgt mit größerem Gewichte weit langsamer. Auch hier besitzt die Empfindlichkeitskurve eine ausgezeichnete Stelle bei dem Gewichte $p = 0{,}166$ g, dem Nadeldurchmesser 4 cm genau wie oben entsprechend, von der ab die Kurve etwas steiler, aber immer noch weit geringer als bei den nicht ausgeschnittenen Nadeln verläuft.

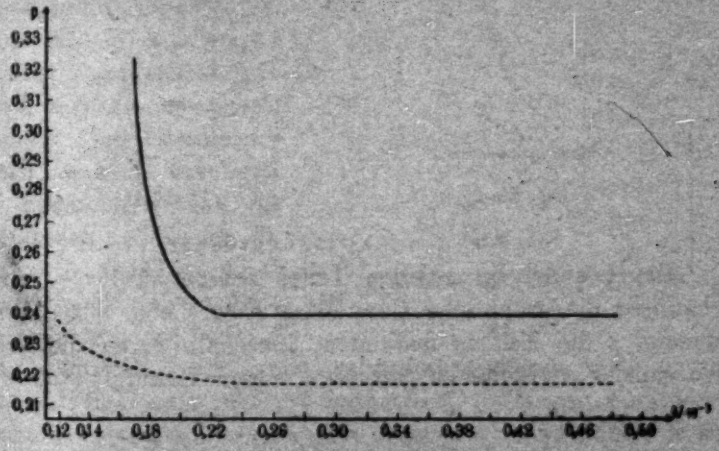


Fig. 5b.

Das Verhalten der verschiedenen Doppelnadeln ist durch die Kurvenreihe Fig. 5b dargestellt. Das Gewicht der nicht ausgeschnittenen Nadeln wechselt innerhalb der Grenzen 0,3236 g und 0,239 g und das der ausgeschnittenen innerhalb 0,2369 g und 0,2164 g. Bei der vollen Doppelnadel ist ein weit stärkeres Ansteigen zu sehen als bei den einfachen Nadeln. Ein besonders rasches Wachsen erfolgt von dem Nadelgewicht 0,24 bis 0,25 g an mit dem Durchmesser 3,0—3,8 cm. Die ausgeschnittene Doppelnadel verhält sich genau so wie die einfache, ausgeschnittene Nadel. Die Empfindlichkeitszunahme erfolgt viel langsamer als bei der vollen Nadel. Von dem Gewichte etwa 0,22—0,224 g an mit dem entsprechenden Durch-

messer 4,0—4,2 cm setzt ein etwas schnelleres Ansteigen der Empfindlichkeitskurve ein. Um sich über die Änderung des Gewichtes p der Nadelsysteme mit ihren Durchmessern l zu orientieren, sind die Figg. 5c u. 5d beigegeben. Fig. 5c bezieht sich auf die einfachen Nadeln und Fig. 5d auf die Doppelnadeln.

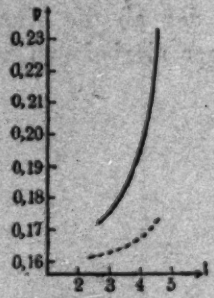


Fig. 5c.

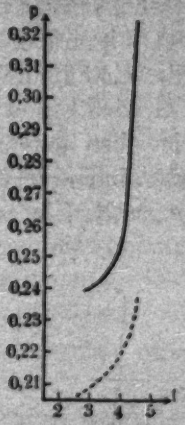


Fig. 5d.

b) Auf die Schwingungsdauer.

Die Lösung des zweiten Teiles unserer Aufgabe veranschaulicht die graphische Darstellung Figg. 6a u. 6b. Hierin bedeutet t die Zeit in Sekunden, innerhalb deren die Nadel sich wieder vollkommen beruhigt, deren Kenntnis von weit

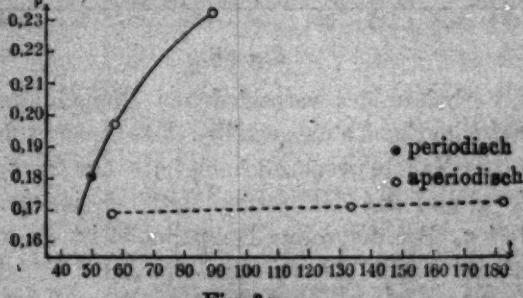


Fig. 6a.

höherem Interesse ist als die Bestimmung der Schwingungsdauer. Wie zu erwarten ist, entspricht bei beiden Kurvenreihen dem kleineren Gewichte p auch die kleinere Zeit t. Eine lineare Abhängigkeit zwischen p und t besteht bei der Reihe der ausgeschnittenen einfachen und doppelten Nadeln bis zu

einer bestimmten Grenze, die bei beiden Systemen verschieden ist. Dann setzt eine leichte Krümmung der Kurve ein. Bei den nicht ausgeschnittenen, einfachen und doppelten Nadeln ist der ganze Verlauf der Kurve gekrümmt, die konvexe Seite der Ordinatenachse zugewandt. Hierbei wachsen die Zeiten t mit zunehmendem Nadelgewicht viel langsamer und liegen innerhalb solcher Grenzen, die die praktische Verwertung dieser Nadelart für hohe Empfindlichkeiten nahe legen.

Beide Schwingungsarten, sowohl periodische wie aperiodische, treten auf. Die einfachen nicht ausgeschnittenen Nadeln schwingen etwa bis zum Gewichte $p = 0{,}19$ g periodisch, bei

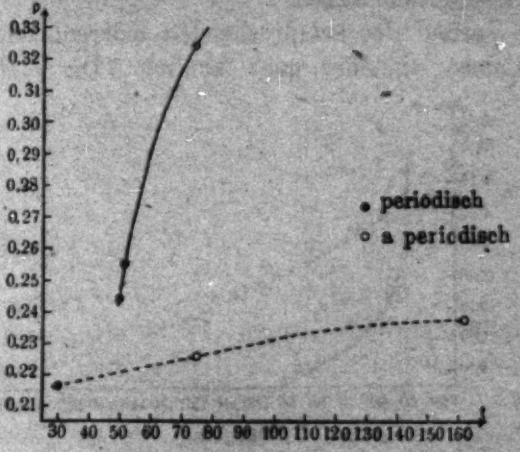


Fig. 6 b.

größerem Gewichte dann aperiodisch. Die weit leichteren einfachen ausgeschnittenen Nadeln zeigen nur aperiodische Schwingungsform. Die volle Doppelnadel schwingt infolge ihres großen Gewichtes periodisch. Merkwürdigerweise liegt dabei die Zeit t, innerhalb deren sie wieder zur Ruhe kommt, genau wie bei der einfachen vollen Nadel zwischen kleinen Grenzen und zwar zwischen 47—89 Sek. bei der einfachen vollen Nadel, und bei der vollen Doppelnadel zwischen 49—75 Sek., ein Bereich, der in Anbetracht der hohen Elektrometerempfindlichkeit auch von den neueren Elektrometern kaum erreicht ist.

Bei einigen Messungen an solchen Nadeln, die periodisch schwingen, wurde trotz der hohen Empfindlichkeit $C = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$ V pro 1 mm Skalenteil die Schwingungsdauer nur zu 10,5 Sek.

gemessen, und nach fünf Schwingungen hatte sich die Nadel wieder beruhigt. Diese Versuchsergebnisse beweisen die großen Vorteile der neuen Nadelart bei dem für die Meßtechnik so außerordentlich wichtigem Instrument.

c) Auf die Abhängigkeit von Schwingungsdauer und Empfindlichkeit.

Die folgende Kurvenreihe Figg. 7a u. 7b gibt die Handhabe, die die endgültige Entscheidung für die praktische Verwertung der Versuchsergebnisse treffen läßt. Sie faßt noch einmal kurz zusammen, was die beiden vorhergehenden Abschnitte ausführlich lehren.

Der Verlauf der entsprechenden Kurvenarten ist bei den Nadelsystemen einander ganz ähnlich. Die einfachen nicht

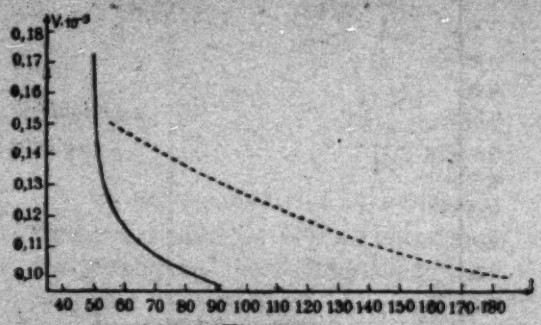


Fig. 7a.

ausgeschnittenen Nadeln besitzen im Bereiche kleiner Empfindlichkeiten nur eine geringe Abhängigkeit von der Zeit t, erst von $C = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ V pro 1 mm Skalenteil setzt ein schnelleres Ansteigen der t-Kurve ein. Die ausgeschnittene Nadel hat eine stetige Zunahme von t bei wachsendem C und erreicht schließlich den für praktische Messungen wenig brauchbaren hohen Wert von 180 Sek. bei der Empfindlichkeit $C = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ V. Für die Praxis dürfte daher wohl die einfache ausgeschnittene Nadel ausscheiden. Anders verhalten sich dagegen die Doppelnadeln. Will man mit verhältnismäßig geringer Empfindlichkeit arbeiten, dann wird man, wie Fig. 7b erkennen läßt, der ausgeschnittenen Doppelnadel den Vorzug geben, die bei geringen Empfindlichkeiten z. B. $C = 4{,}7 \cdot 10^{-4}$ V pro 1 mm Skalenteil bereits nach 30 Sek. vollkommen ruhig ist. Diese Nadelart be-

währt sich jedoch nicht bei zunehmender Empfindlichkeit, da dann die Zeit t sehr schnell bis zu 160 Sek. also praktisch im großen Ganzen wenig brauchbaren Werten stetig ansteigt. Die Änderung von t bei der vollen Doppelnadel bewegt sich innerhalb nur kleiner Grenzen, für geringe Empfindlichkeiten ist t fast ganz konstant und liegt um 50 Sek. herum. Die Zunahme von t wächst bei größerem C dagegen nur ganz langsam und erreicht für die Empfindlichkeit $C = 1{,}7 \cdot 10^{-4}\,\mathcal{V}$ pro 1 mm Skalenteil den verhältnismäßig geringen Betrag $t = 75$ Sek.

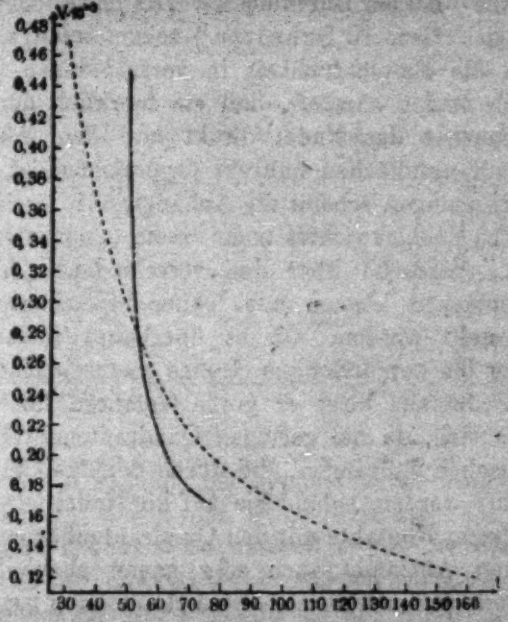


Fig. 7 b.

Die drei Abschnitte a, b, c gestatten Schlüsse, die die brauchbarsten Nadeln bestimmen. Will man mit hohen Empfindlichkeiten arbeiten, so wird man die einfachen, nicht ausgeschnittenen Nadeln vorziehen. Der Versuch zeigt, daß dann für die gebräuchliche Elektrometerkonstruktion bei 7 mm Abstand der inneren Quadrantenflächen die Nadeln mit dem Nadelgewicht 0,19—0,23 g und dem Durchmesser 3,8—4,5 cm die gestellten Bedingungen am besten erfüllen. Um Bereiche mittlerer Empfindlichkeiten zu haben, ist die volle Doppelnadel im Gewichte nahe 0,24 g mit dem Durchmesser 3 cm

zu wählen, die abgesehen von der kleinen Zeit t, während deren sie zur Ruhe kommt, auch sehr schnell justiert werden kann. Zieht man aber Nadeln mit aperiodischer Schwingungsform vor, so nimmt man am vorteilhaftesten einfache, nicht ausgeschnittene Nadeln mit 0,185—0,19 g Gewicht, dem 3,6 bis 3,8 cm Durchmesser entsprechen, oder ausgeschnittene Doppelnadeln von 0,225—0,28 g Gewicht mit dem Durchmesser 4,0—4,5 cm. Ganz geringe Empfindlichkeiten erhält man mit ausgeschnittenen Doppelnadeln von 0,22 g Gewicht und zirka 3,5—4,0 cm Durchmesser. Die lehrreichen Versuchsergebnisse des Hrn. H. Schultze[1]) zeigen auch noch andere Wege, um die Empfindlichkeit in verschiedenen Grenzen zu ändern. Er findet nämlich, daß sie merklich dem Quadrate der Längenachse der Nadel direkt und dem Abstande der beiden Quadrantenflächen indirekt proportional ist. Nach vorliegenden Messungen scheint die Abhängigkeit der Empfindlichkeit und des Nadelgewichtes mehr einem exponentiellen Gesetz zu folgen. Versuche über den verschiedenen Abstand der Quadrantenflächen können aus früher bezeichneten Gründen nicht angestellt werden. Ob es überhaupt ratsam ist, den letzten Weg bis zur äußersten Grenze einzuschlagen, sei dahingestellt. Jedenfalls birgt er große Gefahren für ein exaktes Arbeiten in sich, da bei geringen Quadrantenabständen außer elektrostatischen Störungen, die durch winzige Staubfäserchen herbeigeführt werden, sobald sie auf die Nadel fallen und beim Aufladen leicht Kontakte mit den Quadrantenflächen herstellen, die geringen Abstände auch sehr genau ebene Nadeln und Quadrantenflächen erfordern. Diese Herstellung begegnet einerseits mechanischen Schwierigkeiten, andererseits ist die größte Vorsicht nötig, um beim Einsetzen das an und für sich sehr leichte Nadelsystem auch nicht im geringsten zu verbiegen. Im folgenden ist eine andere Möglichkeit beschrieben, auf eine bequeme Art den Empfindlichkeitsbereich zu verschieben.

2. Abhängigkeit der Empfindlichkeit und der Schwingungsdauer von der Nadelstellung innerhalb der Quadranten.

Die Veränderungen in der Empfindlichkeit hängen ganz wesentlich davon ab, wie die Nadel innerhalb des Quadranten-

1) H. Schultze, l. c.

raumes in ihrer Höhenlage eingestellt ist. Um diese Versuche einwandfrei durchzuführen, ist die Nadel beim Einsetzen mit größter Vorsicht zu behandeln. Zu diesem Zwecke ist sie aufs sorgfältigste zusammengesetzt, vorsichtig in den Quadrantenraum gebracht und so oft herausgenommen, bis die Nadelflügel bei ihrer Bewegung genau horizontale Lage beibehielten. Obwohl ein geübtes Auge kleine Abweichungen hiervon meistens zu erkennen vermag, ist das Ausrichten mit dem Kathetometer geschehen, um die größte Sorgfalt zu beachten. Es zeigte sich nicht die geringste assymetrische Lage der Nadel. Die Versuchsergebnisse werden am besten durch die Kurve Fig. 8a erläutert.

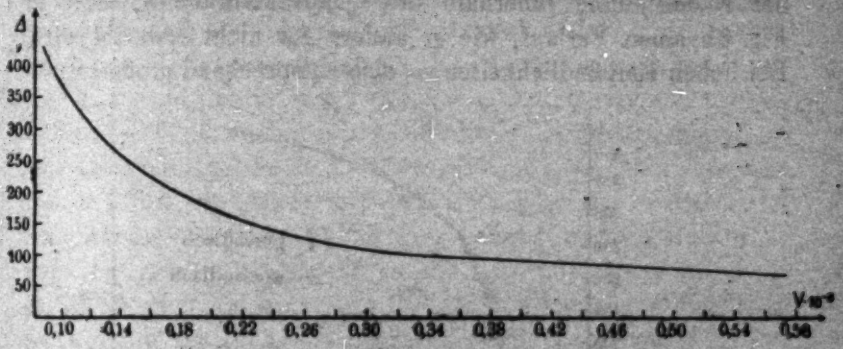


Fig. 8a.

Mit Δ sei der Ausschlag bei symmetrischer Einstellung der Nadel bezeichnet, sobald das Hilfspotential an die Nadel angelegt ist, und die beiden Quadranten geerdet sind. Nähert sich die Nadel der unteren Quadrantenfläche, dann kommt sie überhaupt nicht zur Ruhe, sobald sie auf ein hohes Potential aufgeladen wird, und die Skala verschwindet aus dem Gesichtsfeld. Durch Aufwärtsschieben der Nadel erhalten wir beim Anlegen des Hilfspotentials Ausschläge, die bei geerdeten Quadranten konstant im Gesichtsfeld bleiben. Wird jedoch das eine Quadrantenpaar isoliert, dann setzt sich die Nadel sofort in Bewegung, und nach einiger Zeit ist die Skala aus dem Gesichtsfeld verschwunden. Erst von einer bestimmten Nadelstellung ab, für die z. B. $\Delta = 431$ Skalenteil ist, zeigt sich eine stabile Lage, von der ab die Nadel auch bei isolierten Quadrantenpaaren vollkommen ruhig bleibt, dann war die Nadel etwa in der Mitte des Quadrantenraumes aufgehängt. Dieser

Punkt bezeichnet die Nadelstellung, von der ab die Empfindlichkeit durch geeignete Nadelverschiebung beliebig verändert werden kann und zwar innerhalb der Empfindlichkeitsgrenzen $0{,}98 \cdot 10^{-4}\,\mathcal{V}$ — $6{,}8 \cdot 10^{-4}\,\mathcal{V}$ pro 1 Skalenteil, also bis zu Werten, die siebenmal kleiner sind als die maximale Empfindlichkeit beträgt. Die kleinste Empfindlichkeit ist erreicht, sobald die Nadel fast den oberen Rand der inneren Quadrantenfläche erreicht hat. Diese extreme Lage wird man jedoch infolge der leichten elektrostatischen Anziehung der Nadel durch die Quadrantenfläche, namentlich wenn die Nadel auf ein hohes Potential aufgeladen ist, vermeiden. Die Abhängigkeit der Schwingungsdauer t von der Nadelstellung innerhalb des Quadrantenraumes, zeigt in Fig. 8b einen Verlauf, wie er anders gar nicht erwartet wird. Bei hohen Empfindlichkeiten — also entsprechend großem Δ —

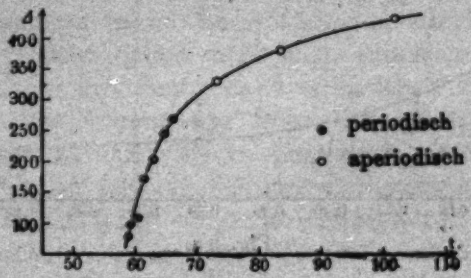


Fig. 8 b.

sind die Zeiten t verhältnismäßig groß; sie liegen aber immer noch in solchen Bereichen, die praktische Verwertung zulassen. Im Bereiche kleinerer Empfindlichkeiten $1{,}4$—$8{,}0 \cdot 10^{-4}\,\mathcal{V}$ pro 1 Skalenteil zeigt t eine auffallende Konstanz nahe um 1 Min. herum. Auch eine periodische und aperiodische Schwingungsform, genau wie früher bei Figg. 6a u. 6b, ist vorhanden und in der Figur gekennzeichnet.

Vergleicht man diese Versuchsergebnisse mit denen von Hrn. Hallwachs[1]), so findet man einen Unterschied. Hr. Hallwachs hat gefunden: Sind die Abstände der Nadel von den Quadrantenflächen gleich, so findet ein Minimum der Empfindlichkeit statt, bei Verschiebung aus der Minimumstel-

1) W. Hallwachs, l. c.

lung nimmt die Empfindlichkeit dem Quadrate der Verschiebung proportional zu. Versuche, die ich mit verschiedenen Nadeln anstellte, zeigten diese Erscheinung nicht.

3. Abhängigkeit der Empfindlichkeit und Schwingungsdauer vom angelegten Hilfspotential der Nadel.

Die Bestimmung, welches Hilfspotential die brauchbarsten Werte der Empfindlichkeit gibt, ist von großer Bedeutung.

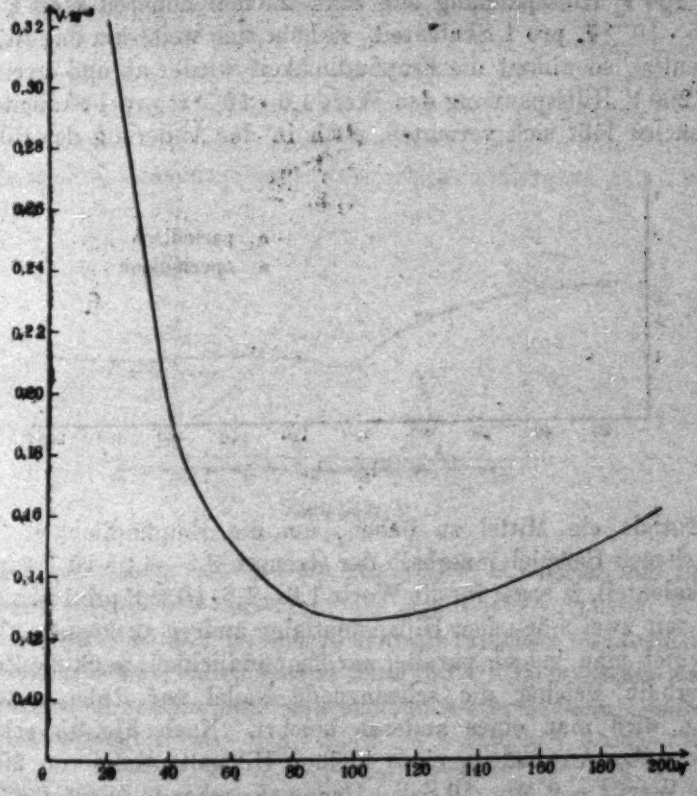


Fig. 9a.

Denn von vornherein ist zu erwarten, daß es ein Ladungspotential geben muß, mit dem sich das Maximum der Empfindlichkeit erreichen läßt. Ohne weiteres leuchtet es ein, daß ein zu kleines Hilfspotential die Steigerung der Empfindlichkeit kaum beeinflußt, ein zu großes Hilfspotential dagegen die

Empfindlichkeit herabsetzen muß, weil die statische Anziehung der Nadel durch die influenzierten Quadranten so große Werte schließlich annehmen muß, daß die Nadel sogar fest an die Quadranten herangezogen wird. Die Kurve Fig. 9a veranschaulicht das Bild der Abhängigkeit der Empfindlichkeit des benutzten Systems von der Hilfsladung. Man sieht bei 20 V Hilfsspannung ist die Empfindlichkeit nur $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ V pro 1 Skalenteil. Mit steigendem Hilfspotential nimmt sie schnell zu und erreicht bei 100 V Hilfsspannung den etwa 2,5 mal höheren Wert $C = 1{,}25 \cdot 10^{-4}$ V pro 1 Skalenteil. Erhöht sich weiterhin das Hilfspotential, so nimmt die Empfindlichkeit wieder ab und erreicht bei 200 V Hilfsspannung den Wert $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ V pro 1 Skalenteil. Zunächst läßt sich vermuten, auch in der Änderung des Hilfs-

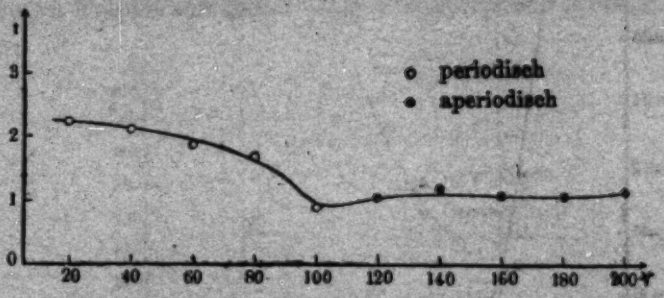


Fig. 9 b.

potentials ein Mittel zu haben, um die Empfindlichkeit, im gegebenen Beispiel innerhalb der Grenzen $3{,}2—1{,}2 \cdot 10^{-4}$ V pro 1 Skalenteil, ja sogar für die Werte $1{,}6—1{,}3 \cdot 10^{-4}$ V pro 1 Skalenteil mit zwei möglichen Hilfspotentialen ändern zu können. Betrachtet man jedoch parallel zur Empfindlichkeit auch die Zeit, innerhalb welcher die schwingende Nadel zur Ruhe kommt, dann wird man eines anderen belehrt. Nach Fig. 9b erhält man unter Anwendung eines kleinen Hilfspotentiales von 20 V den Wert $t = 2$ Min. 16 Sek. Der entsprechende Wert für die Empfindlichkeit ist $C = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$ V. Vergleicht man hiermit die Werte, die aus den Empfindlichkeitskurven des Abschnittes 2 und des Abschnittes 1a u. b hervorgehen, so findet man hier Werte, für die $t = 59{,}9$ bzw. 59,0 Sek. ist. Man sieht also, zur Veränderung der Empfindlichkeit empfiehlt sich die Änderung des Hilfspotentials der Nadel nicht.

Benutzt man die allgemein gebräuchliche Hilfsspannung 100 $\mathcal{V}$, so zeigt die Kurve für $V = 100\,\mathcal{V}$ ein Minimum der Schwingungsdauer. Bei weiter wachsendem Hilfspotential liegt die Zeit t, innerhalb deren die Nadel zur Ruhe kommt, um 1 Min. herum und bleibt zunächst angenähert konstant. Von der Hilfsspannung 200 $\mathcal{V}$ ab scheint sie allmählich wieder anzusteigen. Etwas ganz Interessantes zeigt die Fig. 9b außerdem noch. Von 100 $\mathcal{V}$ Hilfsspannung abwärts schwingt die

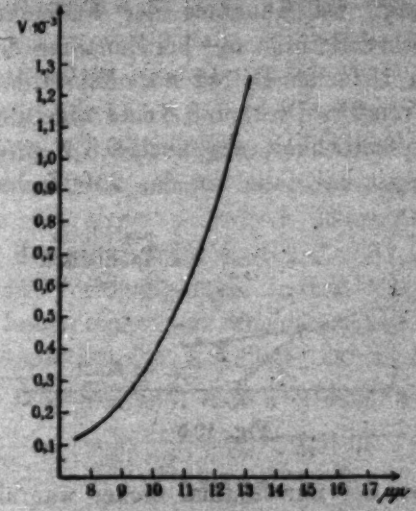


Fig. 10a.

Nadel aperiodisch, während sie von 100 $\mathcal{V}$ Hilfsspannung aufwärts periodisch schwingt.

Für das benutzte System in Dolezalekscher Quadrantenordnung gibt das Hilfspotential $V = 100\,\mathcal{V}$ die brauchbarsten Werte, sowohl was Empfindlichkeit als auch was die Schwingungsdauer anbelangt.

4. Abhängigkeit der Empfindlichkeit und der Schwingungsdauer von der Fadendicke.

Von großem Interesse ist, zu wissen, wie hängt die Empfindlichkeit und Schwingungsdauer von der Dicke des platinierten Quarzfadens ab. Die Dicke der benutzten Quarzfäden wurde mit einem Mikroskop bestimmt. Für die Versuchszwecke wurden die Dicken der Fäden innerhalb der Grenzen 7—15 μ

verändert. In der Fig. 10a ist das Resultat der Beobachtungen veranschaulicht.

Man sieht, daß die Empfindlichkeitskurve mit zunehmender Dicke des Quarzfadens sehr schnell ganz steil ansteigt, d. h. daß die Empfindlichkeit mit zunehmender Fadendicke schnell abnimmt. Während ein Faden von 7—8 μ Dicke noch die große Empfindlichkeit $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ V pro 1 Skalenteil zeigt, nimmt bei Zunahme der Fadendicke um 3 μ die Empfindlichkeit um den vierfachen Betrag, bei Zunahme der Fadendicke um 6 μ um den zwölffachen Betrag, und bei Zunahme der Fadendicke um 7 μ um den 18fachen Betrag ab. Es wurde zur Orientierung ein Faden von 35 μ Dicke und 6 cm Länge untersucht, dann beträgt die Empfindlichkeit nur noch 0,3 V pro 1 Skalenteil. Die Empfindlichkeit hat dann um das 2500fache abgenommen

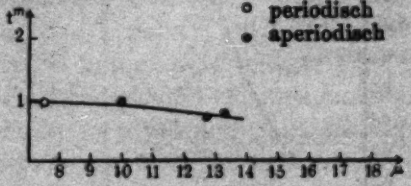


Fig. 10b.

bei einem Faden, der nur fünfmal dicker war als der feinste, der benutzt wurde. Man sieht also, daß bei der Veränderung der Fadendicke praktisch eine schnelle Grenze gesetzt ist, so daß die in dem ersten Abschnitt der Abhandlung erwähnte Möglichkeit der Reduktion der Schwingungsdauer durch geeignete Direktionskraft keinen großen Spielraum zuläßt. Es sei noch kurz darauf hingewiesen, wie sich sehr dünne Fäden mit geringen Längen verhalten. Ein Faden von 2,7 μ Dicke und 4,5 cm Länge ergab die Empfindlichkeit $C = 7{,}6 \cdot 10^{-5}$ pro 1 Skalenteil, besaß aber die aperiodische Schwingungsdauer $t = 1$ Min. 57,4 Sek. und war gegen Erschütterungen außerordentlich empfindlich. Noch kürzere Fäden schwanken so sehr in der Ruhelage, daß sie ein ruhiges Skalenbild überhaupt nicht zu beobachten gestatten. Man müßte dann schon zu einer Juliusschen Aufhängung schreiten, die man sicher dann nicht anwenden wird, wenn man nicht unbedingt hierzu gezwungen ist. Die Versuchsergebnisse haben reichlich Material geliefert, wie man ohne

erschütterungsfreie Aufhängung doch beliebig hohe Empfindlichkeiten haben kann unter Verwendung der Fadenlänge 6 cm, die geringe Erschütterungen, soweit sie nicht durch starke mechanische Eingriffe ausgelöst sind, ohne störende Beeinflussung der Ablesung verträgt.

Betrachtet man noch die Fig. 10b, so sieht man, daß auch die Schwingungsdauer selbstverständlich von der Dicke der gewählten Fäden beeinflußt wird. Innerhalb der Fadendicke von 7—14 μ bildet sich kein großer Unterschied in der Schwingungsdauer aus. Es zeigt sich natürlich eine Abnahme der Schwingungsdauer mit zunehmender Fadendicke jedoch nur um ganz wenige Prozent. Selbstverständlich wird durch die Fadendicke auch die Schwingungsart charakterisiert. Dünne Fäden lösen eine aperiodische Schwingungsform aus, dickere Fäden lassen die Nadel periodisch schwingen. Sehr dicke Fäden, z. B. der untersuchte Faden $d = 35\ \mu$, bewirken nur eine ganz kurze Schwingungsdauer, in dem Beispiel t = 19,8 Sek. Dicke Fäden haben einen ganz erheblichen Nachteil. Sie zeigen eine große Instabilität der Ruhelage; es empfiehlt sich daher nicht, sie bei präzisen Messungen zu verwenden.

III. Zusammenfassung.

Die Abhandlung weist in ihrem ersten Teil auf einige geringfügige Abänderungen des Dolezalekschen Quadrantelektrometers hin, die sich nach praktischen Erfahrungen als wünschenswert herausstellen. An dem Instrument ist nämlich eine Tangentialschraube angebracht, die die genaue Justierung der Nadel innerhalb der Quadranten wesentlich erleichtert. Zur bequemen Erdung und Isolierung des einen Quadrantenpaares ist ein ganz einfach arbeitender Elektrometerschlüssel beschrieben. Sehr ausführlich wird von einer Glimmernadel berichtet, die anstelle der bisher benutzten Papiernadel tritt. Es werden verschiedene Nadelformen angeführt, und ein einfacher Apparat gezeigt, der es leicht gestattet, die Glimmernadeln mit einem guten Platinspiegel zu überziehen.

Im zweiten Teil werden die Versuchsergebnisse beschrieben, insbesondere wird im ersten Abschnitt auf die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Nadelform hingewiesen, parallel

hierzu werden Betrachtungen darüber angestellt, welche Nadelform innerhalb der kürzesten Zeit die schwingende Nadel zur Ruhe kommen läßt. Es wird dabei ein Unterschied gemacht zwischen einfachen Nadeln und Doppelnadeln. Die einfachen Nadeln, sowie Doppelnadeln zerfallen wiederum in zwei Klassen. Man unterscheidet einfache bzw. Doppel-Nadeln, die volle Form haben und solche, die ausgeschnitten sind. Will man mit sehr hohen Empfindlichkeiten arbeiten, dann empfiehlt es sich, die einfachen, nicht ausgeschnittenen Nadeln mit dem Nadelgewicht 0,19—0,23 g und dem Durchmesser 3,8—4,5 cm zu wählen. Man erreicht dann Empfindlichkeiten, die in dem Bereich $0{,}7—1{,}2 \cdot 10^{-4}$ ℱ pro 1 mm Skalenteil liegen, die Zeit, innerhalb deren diese Nadeln zur Ruhe kommen, liegt um 1 Min. herum. Mit diesen Nadeln lassen sich noch weit höhere Empfindlichkeiten erreichen. So habe ich z. B. für Versuche, die ich zur Zeit ausführe, die Empfindlichkeit bis auf $2{,}6 \cdot 10^{-5}$ ℱ pro 1 Skalenteil gesteigert, die Zeit, bis die Nadel zur Ruhe kommt, beträgt allerdings 1 Min. 57,4 Sek. Diese lange Schwingungsdauer ist für meine Versuchszwecke ganz belanglos. Man wird bei der Wahl der Empfindlichkeit und Schwingungsdauer immer den jeweiligen Verhältnissen Rechnung tragen müssen und kann mit dem beschriebenen Nadelsystem bei Verwendung noch dünnerer Aufhängefäden zu Empfindlichkeiten im Meßbereich 10^{-6} ℱ pro 1 Skalenteil kommen. Reicht mittlere Empfindlichkeit etwa $4{,}7 \cdot 10^{-4}$ ℱ pro 1 Skalenteil aus, dann wird man der vollen Doppelnadel den Vorzug geben, denn diese ist nach 30 Sek. vollkommen ruhig. Diese Doppelnadel hat das Gewicht 0,24 g und den Durchmesser 3 cm. Die Doppelnadel besitzt außerdem noch den großen Vorteil, daß sie sehr leicht und schnell justiert werden kann. Ganz geringe Empfindlichkeiten etwa $6{,}0 \cdot 10^{-4}$ ℱ erhält man durch Verschiebung der einfachen Nadel innerhalb der Quadranten, worüber der Abschnitt 2 nähere Auskunft gibt. Möchte man gern Nadeln mit aperiodischer Schwingungsform verwenden, so nimmt man am besten einfache nicht ausgeschnittene Nadeln mit 0,185—0,19 g Gewicht und 3,6—3,8 cm Durchmesser oder ausgeschnittene Doppelnadeln von 0,225—0,23 g Gewicht mit 4,0—4,5 cm Durchmesser. Erstere haben die Empfindlichkeit $1{,}3—1{,}4 \cdot 10^{-4}$ ℱ pro 1 Skalenteil und $t = 52—58$ Sek., die

letzteren $1{,}27—1{,}47 \cdot 10^{-4}$ V pro 1 Skalenteil und $t = 70$ bis 93 Sek.

Der Abschnitt 2 behandelt die Abhängigkeit der Empfindlichkeit und Schwingungsdauer von der Nadelstellung innerhalb der Quadranten. Durch geeignete Nadelverschiebung gelingt es den Bereich der Empfindlichkeit in weiten Grenzen von $C = 0{,}6—6{,}0 \cdot 10^{-4}$ V pro 1 Skalenteil zu verändern. Die größte Empfindlichkeit wird erzielt, sobald die Nadel genau in der Mitte des Quadrantenraumes schwebt. Bei Verschiebungen der Nadel von der Mitte nach unten stellt sich eine instabile Ruhelage der Nadel ein, sobald die Nadel auf ein hohes Hilfspotential aufgeladen wird. Sie bleibt zunächst in Ruhe, so lange die beiden Quadrantenpaare geerdet sind. Hebt man die Erdung auf, dann wandert die Nadel aus der Skala heraus. Verschiebt man die Nadel noch tiefer bis fast an den unteren Rand des inneren Quadrantenraumes, dann behält sie überhaupt keine Ruhelage mehr, sondern verschwindet ganz aus dem Gesichtsfeld, sobald das Hilfspotential angelegt wird, wenn auch die beiden Quadrantenpaare geerdet sind. Entfernt man die Nadel aus ihrer Mittellage und hebt sie allmählich bis zum oberen Rand des inneren Quadrantenraumes, dann nimmt die Empfindlichkeit mehr und mehr ab. Bei ganz kleinen Empfindlichkeiten liegt die Zeit t, innerhalb deren die Nadel zur Ruhe kommt, um 1 Min. herum. Bei höheren Empfindlichkeiten, die man nach der im Abschnitt 2 beschriebenen Methode erzielen will, beträgt die Zeit, innerhalb deren die schwingende Nadel zur Ruhe kommt, etwa 70 Sek., während der Abschnitt 1 zeigt, daß man bei der Auswahl einer geeigneten Nadel schon innerhalb 50—60 Sek. die Ruhelage erreichen kann. Bei hohen Empfindlichkeiten empfiehlt es sich daher, die Anwendung der Methode im Abschnitt 1 vorzuziehen. Mit Doppelnadeln kann man nach dem im Abschnitt 2 beschriebenem Verfahren die Empfindlichkeiten nur im geringen Maße eingrenzen, weil die beiden Einzelnadeln zu nahe an den Quadrantenflächen stehen. Von eingehenden Versuchen ist deshalb abgesehen.

Der dritte Abschnitt macht mit der Abhängigkeit der Empfindlichkeit und der Schwingungsdauer vom angelegten Hilfspotential bekannt. Es zeigt sich, daß bei der angewandten

Dolezalekschen Quadrantelektrometerform 100 V Hilfsspannung die besten Werte für Empfindlichkeit und Schwingungsdauer gibt. Es empfiehlt sich nicht, das Hilfspotential zu verändern, um die Empfindlichkeit oder Schwingungsdauer innerhalb bestimmter Grenzen zu verschieben. Dagegen bietet die im Abschnitt 4 beschriebene Abhängigkeit der Empfindlichkeit und Schwingungsdauer von der Fadendicke eine weitere Möglichkeit, diese beiden Größen innerhalb erwünschter Grenzen zu halten, und man kommt auch hiermit zu praktisch recht brauchbaren Werten.

Darmstadt, Physik. Institut der Techn. Hochschule,
Februar 1919.

(Eingegangen 2. Mai 1919.)

4. *Eine fokussierende röntgenspektroskopische Anordnung für Kristallpulver;*

von H. Seemann.

Die Spektralmethode von Debye und Scherrer zur Erforschung der Struktur sehr kleiner Kristalle besteht darin, daß ein dünnes zylindrisches Strahlenbündel eine etwa stecknadelknopfgroße Pille des Kristallpulvers trifft und an dieser in der Weise reflektiert wird, daß jede Wellenlänge der einfallenden Strahlung nur an *den* Kriställchen zur Reflexion gelangt, die zufällig mit einer ihrer gut reflektierenden (dicht besetzten) Strukturflächen unter dem Reflexionswinkel 1., 2., ... n^{ter} Ordnung für diese Wellenlänge gegen das Strahlenbündel geneigt liegen.

Wenn das Kristallpulver für die verwendeten Wellenlängen leicht durchlässig ist, gilt dies auch für die im Innern der Pille liegenden Kriställchen. Ist das Pulver jedoch schwer, so dringen nur harte direkte und reflektierte Strahlen in genügender Stärke hindurch, die weichen Strahlen werden schon an der der Strahlenquelle zugewandten Oberfläche der Pille absorbiert und können demnach auch nur von den dort liegenden Kriställchen reflektiert werden.

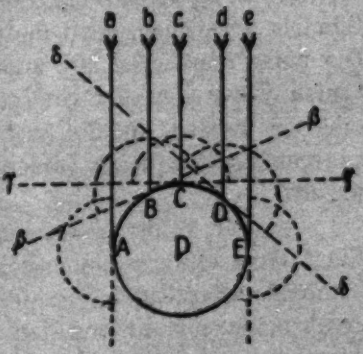


Fig. 1.

Diese Verhältnisse mögen in Fig. 1 in etwa 30facher Vergrößerung dargestellt werden. Aus dem einfallenden Bündel sind die Strahlen *a*, *b*, *c*, *d*, *e* gezeichnet, die die Pille *P* in *A*, *B*, *C*, *D* treffen. Die Pille möge so undurchlässig für die verwendete Strahlung sein, daß letztere schon in einer dünnen Oberflächenkruste völlig absorbiert wird. Dann können nur

solche reflektierte Strahlen die Pille verlassen, die von ihr aus gesehen jenseits der Tangentialebenen α, β, γ, δ, ε verlaufen. Die nach der anderen Seite dieser Ebenen reflektierten Hemisphären von Strahlen, deren Zentren A, B, C, D, E sind, gehen durch Absorption in der Pille verloren. Die erstgenannten sind in der Figur durch gestrichelte Halbkreise gekennzeichnet.

Den Verlust der zweitgenannten Strahlengruppen könnte man praktisch sehr herabsetzen, wenn man statt einer Vollpille bzw. einer zylindrischen Pastille, wie sie tatsächlich bisher wohl immer benutzt wurde, nur die Kruste ACE einer solchen aufstellte, indem man eine mit einem Klebstoff schwach überzogene dünne Zigarettenpapierhülse einseitig mit dem Kristallpulver bestreute.

Noch einfacher wäre es, ein ebenes Streifchen solchen Papieres in der Richtung AE senkrecht zur Zeichenebene in den Strahlengang zu bringen. Um hierbei die Schattenwirkung in der Richtung AE zu vermeiden, müßte das Streifchen während der Aufnahmen um seine senkrecht zur Zeichenebene liegende Mittellinie kontinuierlich oder periodisch gedreht werden. Macht man es etwas breiter als AE, etwa $AE \cdot \sqrt{2}$ so kann man es um 45° aus der Lage AE nach beiden Drehrichtungen herausschwenken, ohne daß die Randstrahlen a und e an dem Streifchen vorbeitreffen. Die Breite der Spektrallinien, deren erzeugende Strahlen wenig von der Richtung des einfallenden Bündels abweichen, wird dadurch nur unbedeutend vergrößert. Die unter annähernd 90° zum einfallenden Bündel reflektierten Linien würden in der Stellung AE des Streifchens wesentlich schärfer werden als die erstgenannten. In der 45°-Stellung dagegen müßten beide Liniengruppen annähered gleich scharf werden.

Bei der völlig undurchlässigen Vollpille ist es, wie aus Fig. 1 ohne weiteres ersichtlich, umgekehrt. Die unter kleinsten Winkeln reflektierten Strahlen müssen denkbar scharfe Linien ergeben, da sie nur von den äußersten Randstrahlen a oder e des einfallenden Bündels entworfen werden, während die unter 90° und noch mehr die rückwärts reflektierten Strahlen von großen Flächenstücken (bis nahe zur ganzen bestrahlten Oberfläche) stammen.

Alle diese Überlegungen bezüglich der Linienschärfe haben

indessen nur dann einen Wert, wenn das einfallende Strahlenbündel sehr vollkommen parallel ist. Die aus Helligkeitsgründen in Kauf genommene Divergenz des einfallenden Bündels bedingt eine Unschärfe, die meist größer sein dürfte als die durch die oben behandelten Umstände verursachte.

Beide beschriebenen Anordnungen der Ausbreitung der Pulver in dünne ebene oder gebogene Schichten ergeben sich von selbst bei Untersuchung elektrolytisch niedergeschlagener Metallhäutchen, die von ihrer Unterlage abgelöst worden sind. Falls die Ablösung von der undurchlässigen Unterlage nicht möglich ist, dürfte die vorteilhafteste Anordnung die der Fig. 1 sein. Die Elektrode hat einfach die Gestalt eines zylindrischen Stäbchens. Die Reflexion findet dann in derselben Weise statt, wie es oben für eine undurchlässige Pille dargestellt wurde.

Dieselben Gründe, die bei Pulverkörpern mit undurchlässigem Kern die Unterschiede der Linienschärfe bei verschiedenen Reflexionswinkeln verursachen, bedingen auch eine entsprechende Verschiebung der Intensität der Linien zugunsten der rückwärts reflektierten, da ein um so größerer Teil der gesamten bestrahlten Oberfläche der Pille am Entwerfen der Linien beteiligt ist, je mehr der Ablenkungswinkel sich 180° bzw. der Glanzwinkel sich 90° nähert. Daher kommt es wohl auch, daß die Aufnahmen nach der Debey-Scherrerschen Methode, auch bei verhältnismäßig durchlässigen Pillen eine auffallend große Intensität der unter großen und größten Interferenzwinkel reflektierten Linien zeigen. Dabei ist zu beachten, daß die verwendete Strahlung bisher immer sehr weich gewählt wurde. Eine Drehkristallaufnahme zeigt immer eine weit überwiegende Helligkeit der kleinen Glanzwinkel.

Es findet also bei den Aufnahmen mit massiven Pillen im allgemeinen ein Intensitätsausgleich statt, der für die Kristallstrukturanalyse, bei der es nur auf die möglichst gute Erkennbarkeit aller erzeugten Linien ankommt, sehr erwünscht ist. Handelt es sich aber einmal für besondere Zwecke um möglichst große Helligkeit der Spektren in der Nähe des Nullpunktes oder um möglichst korrekte Wiedergabe der Helligkeitsverteilung im gesamten Spektrum, so muß der Pulverkörper

in der beschriebenen Weise durchlässig gemacht werden. Immerhin tritt aber auch bei diesen Modifikationen noch eine Massenabsorption ein, die einerseits nicht zu vernachlässigen, andererseits schlecht definiert ist, da es sich um unbequem kleine Körper handelt und eine Messung der Schichtdicke und Dichte des Pulvers auf große Schwierigkeiten stößt.

Sofern es sich um Untersuchung lockerer Pulver handelt, ließe sich vielleicht ein guter Ausweg finden, wenn man das Pulver wie in einer Sanduhr während der Aufnahme in dünnem Strahl von oben frei durch das horizontale Strahlenbündel hindurchrieseln läßt oder mit einem Gebläse hindurchbläst. Wenn dadurch ein Herumstäuben in der Camera zu befürchten ist, könnte man den Pulverstrom durch ein Papierröhrchen leiten oder das Pulver in einer neutralen sehr leichten Flüssigkeit suspendieren, die man, wie Debye und Scherrer es bei der Untersuchung von Benzol getan haben, in dünnem Strahl quer durch das Strahlenbündel hindurchlaufen läßt. Ob die Interferenzerscheinungen der Flüssigkeit hierbei merklich sind, läßt sich nicht im Voraus entscheiden. Die Dichte und Verteilung des Pulvers im Strome ließe sich dann wohl unschwer genau bestimmen.

Die neue Methode.

Im Folgenden soll eine Anordnung des Pulvers beschrieben werden, die einerseits alle in das Innere des Pulverkörpers hineinreflektierten Strahlen vollständig ausschaltet, andererseits die gesamte bestrahlte Oberfläche derart zur Geltung bringt, daß jede Stelle das ganze Spektrum bis zu einer gewissen unteren und oberen Grenze reflektiert, wobei alle diese Spektren sich in einer Kreisperipherie decken. Im Falle der Fig. 1 können nur die an den Punkten *A* und *E* liegenden Kriställchen je ein volles Spektrum entwerfen, das nicht durch das Innere des Pulverkörpers hindurchgegangen ist. Die anderen Punkte *B*, *C*, *D* können mehr oder weniger nur nach rückwärts „frei" reflektieren.

Fig. 2 zeigt das Prinzip schematisch. Der in der Zeichenebene liegende dünne Strahlenfächer *abc* fällt durch den Punktspalt *S* auf den bogenförmigen schmalen Pulverstreifen *ABC*. *SABC* liegt auf dem Kreise *Or*. Der Strahl *a* trifft die Stelle *A*

des Pulverstreifens. Dort wird eine seiner Wellenlängen unter dem mit einem Bogen gekennzeichneten Glanzwinkel φ von einem zufällig in dieser Interferenzneigung liegenden Kriställchen, dessen Strukturfläche durch die gestrichelte Linie in A angedeutet ist, nach F reflektiert ganz wie bei der Debye-Scherrerschen Anordnung. Sämtliche unter den gleichen Bedingungen von den gleichen Strukturflächen anderer in A liegenden Kriställchen reflektierten Strahlen gleicher Wellenlänge und Ordnungszahl verlaufen längs des Kegelmantels, dessen Spitze A, dessen Achse a und dessen Erzeugende α ist.

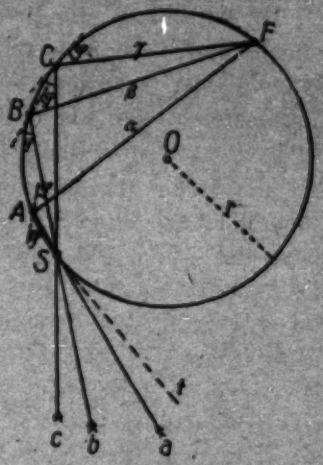


Fig. 2.

Genau dasselbe bei denselben Größen der Glanzwinkel, Strukturflächen, Wellenlängen und Ordnungszahlen gilt für den Punkt B mit den Strahlen b und β sowie C mit c und γ.

Die Fokussierung von α, β und γ in F findet statt, weil die Glanzwinkel φ die halben Supplemente der Peripheriewinkel $SAF = SBF = SCF$ sind.

Der Punkt F ist demnach der gemeinsame Berührungspunkt der Schnittkurven der Reflexionsstrahlenkegel. Außerhalb der Zeichenebene wird die Fokussierung um so ungenauer, je weiter die reflektierenden Punkte A, B, C voneinander entfernt liegen und je spitzer die Reflexionskegel sind, je näher also S an F liegt. Bei seiner größten Entfernung in der Verlängerung von SO schmiegen sich die Reflexionskegel am weitestens außerhalb ihres Schnittpunktes noch gut aneinander an, d. h. ihre Schnittkurven berühren sich dort unter den kleinsten Winkeln.

Bringt man einen Filmstreifen an die Stelle des Kreisbogens CFS derart, daß seine Mittellinie mit CFS zusammenfällt, so werden Spektrallinien auf ihm entworfen, die aus zwei mit ihren Spitzen in der Zeichenebene zusammenstoßenden Halbsicheln bestehen, deren breite Enden bei F nach C zu gekrümmt sind. Wenn F über r hinaus nach der Strahlen-

quelle zu sich S nähert, krümmen sich die sichelförmigen Linien mehr und mehr ebenfalls nach dieser Seite und werden gleichzeitig an ihren Enden immer breiter.

Vorteile und Nachteile.

So vorteilhaft die beschriebene fokussierende Anordnung zunächst auch zu sein scheint, hat sie doch auch erhebliche Mängel. Der wichtigste ist der, daß der ganze Reflexionswinkelbereich, der von C bis zu dem spitzen Winkel, der von der Tangente t in S und dem Strahl SC gebildet wird, fortfällt. Die kleinsten vorkommenden Glanzwinkel könnten überhaupt nur von einem Pulverstreifen entworfen werden, der bis an S heranreicht und sehr kurz ist. In diesem Falle fällt aber die Ausnutzung eines von einem großen Brennfleck stammenden weit geöffneten Strahlenfächers, wie man ihn mit Spezialröntgenröhren in großer Intensität erhalten kann, fort, da der Pulverstreifen dann fast geradlinig ist und fast streifend bestrahlt werden muß.

Da der stumpfe Centriwinkel

$$SOF = 4\varphi,$$

so dürfte der Pulverstreifen, um z. B. einen Reflexionswinkel φ von 5° (Silberbandkante an der Kubusfläche von NaCl) noch auf den Anfang des Films zu bringen, nur 20 Bogengrad lang sein, von S aus gerechnet. In der Fig. 2 dürfte er also von S aus noch nicht bis A reichen, da A schon der Brennpunkt für die unter dem Glanzwinkel $\varphi = 5°$ reflektierten Strahlen ist.

Es ist klar, daß bei einer so schiefen Projektion der Spektrallinien auf den Film eine starke Verbreiterung eintritt. Sie wurde selbst bei Linien von 13° (bei B, Fig. 2) Glanzwinkel noch in ausgeprägtem Maße beobachtet. Eine gegenseitige Überlagerung als Folge dieser Unschärfe kann indessen nicht eintreten. Wenn der Spalt bei S fein genug, die reflektierende Pulverschicht ausreichend dünn ist und genau in der Peripherie liegt, um die Brennpunkte benachbarter Linien überhaupt zu trennen, werden diese auf einer schiefen Projektionsfläche, wie es der Film ist, dafür um so weiter auseinanderliegen als auf einer orthogonalen. Die Maxima der

Schwärzungskurven der Linien werden allerdings flacher werden und daher bei schwachen Linien schwerer erkennbar sein.

Mit zunehmender Annäherung des Pulverstreifens an S macht sich eine weitere Quelle der Unschärfe mehr und mehr geltend, sofern ein weitwinkeliger Strahlenfächer einfällt und der Spalt nicht sehr fein ist. Dann werden nämlich die dem Spalt S naheliegenden Punkte des Pulverstreifens nicht nur von je *einem* Strahl oder parallelem Strahlenbündel von der Breite des Spaltes getroffen, wie es zur Erfüllung der Fokusbedingung nötig wäre, sondern auch von Strahlen benachbarter Neigung, bei hinreichender Nähe sogar von allen im Strahlenfächer vorkommenden Neigungen. Die Folge ist eine außerordentliche Abweichung der reflektierten Strahlen vom Brennfleck je nach der Winkelgröße des Strahlenfächers.

Vermeiden ließe sich dieser Fehler nur durch sehr engen Spalt oder sehr spitzwinkeligen Strahlenfächer. Letzterer Ausweg würde aber einen Verzicht auf das Fokussieren bedeuten und damit auf einen der Hauptvorteile der Anordnung.

Für kleine Reflexionswinkel kommt die beschriebene Methode also nicht in Frage. $\varphi = 10°$ dürfte die untere Grenze sein, für die sie für Strahlenfächer von 10° Öffnungswinkel noch mit Vorteil zu verwenden wäre. Diese Grenze ist für viele Kristalle so hoch, daß mehrere Ordnungen selbst weicher Spektrallinien verloren gehen. Allerdings sind auch bei der Anordnung von Debye und Scherrer die ersten Ordnungen der Linien von Strukturflächen mit großer Gitterkonstante — das sind immer die dicht besetzten, also stark reflektierenden — schwer zu beobachten. Auf der anderen Seite vom Spalt S kann der Film dagegen ohne Schaden weiter an S herangebracht werden. Nur die Durchlässigkeit der Bleiblenden setzt hier eine Grenze.

Es blieben demnach als einzige Vorteile eigentlich nur die bessere Ausnutzung der Strahlenquelle dadurch, daß ein fächerförmiges Bündel benutzt werden kann und die Reflexion von der Oberfläche einer *langen* Kristallpulverschicht. Eine solche fokussiert die von einer weit größeren Zahl von Kriställchen reflektierten Strahlenbündel gleicher Wellenlänge und Ordnungszahl zu einer Spektrallinie bzw. Funktionsstreifen, als bei der Debye-Scherrerschen Anordnung der üblichen Größe. Sind

die Kriställchen nicht sehr klein, so kann dieser Umstand wertvoll sein, z. B. wenn es sich um Untersuchung größerer Metallpulver oder der kristallinischen Natur massiver Metalle von grob-mikroskopischer Kristallstruktur handelt. Debye und Scherrer vermeiden die durch gröbere Kriställchen hervorgerufenen Flecke durch Drehen und Verschieben der Pastille.

Je größer man den Kreis Or wählt, um so mehr Kriställchen gegebener Größe beteiligen sich an der Fokussierung. Läßt man die Spaltweite relativ zum Kreisdurchmesser konstant, so so werden die oben beschriebenen Fehler durch radiale Vergrößerung der ganzen Anordnung indessen nicht kleiner, da sich sämtliche Winkelbeziehungen bis auf die gegebene Kristallkorngröße und die Dicke der wirksamen reflektierenden Schicht dadurch nicht ändern.

Praktische Ausführung.

Die praktische Ausführung der Anordnung, wie sie Verfasser vor vier Jahren lediglich zur Feststellung der Richtigkeit obiger Überlegungen benutzte, ist in Fig. 3 im Grundriß gezeichnet. Der äußere ausgezogene Vollkreis entspricht dem der Fig. 2. S bedeutet wie dort den Spalt. V ist der reflektierende Pulver- bzw. Metallstreifen, der von einem Strahlenbündel getroffen wird, das von der Antikathode A fast streifend ausgeht und durch den sehr flachen keilförmigen Zwischenraum K zwischen den Bleiblenden G und H ausgeblendet wird. Die Spaltweite S läßt sich durch Parallelverschiebung von H verändern. Die Höhe des flach keilförmigen Raumes K wird durch den Vertikalabstand zweier gerader übereinanderliegender Bleiprismen gegeben, die genau in K hineinpassen. Der freibleibende Raum K kann etwa $^1/_2$—1 mm hoch sein und liegt in der Zeichenebene.

Der Filmstreifen ist durch den gestrichelten Kreisbogen gekennzeichnet. Er wird um zwei genau übereinanderliegende gleichgroße Metallringe UU (schraffiert) herumgespannt, die einen Vertikalabstand von etwa 10 mm haben und einerseits von dem Bleiklotz G, andererseits von dem Bügel R zusammengehalten werden. Letzterer überbrückt den Filmstreifen frei. Die Höhe der Metallringe beträgt etwa je 10—20 mm.

Das ganze System ruht auf einer ebenen Bleiplatte und wird von einer gleichgroßen bedeckt. Der Bleirand MM bildet im Anschluß an L und G die Seitenwand des Gehäuses. Bei NP befindet sich ein horizontaler Schlitz in der linken Seitenwand, der die etwa durch V hindurchdringenden Strahlen frei hindurchläßt, um im Innern des Gehäuses diffuse Sekundärstrahlen zu vermeiden. Um den Film noch sicherer vor solchen zu

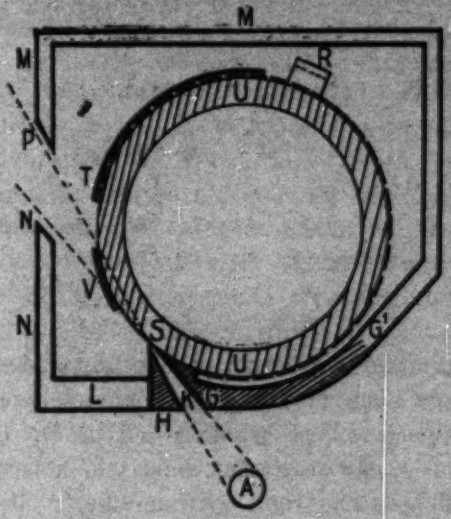


Fig. 3.

schützen, die ja auch von der getroffenen Luft ausgehen, ist er mindestens an seinem linken Ende mit einem Bleiblechstreifen T umgeben, der gleichzeitig als Spannvorrichtung ausgebildet werden kann.

Der Film umspannt UU von T bis G. Die Verlängerung G^1 von G ist nach U zu umgebogen, um mit der Röntgenröhre möglichst nahe an den Apparat heranzukommen.

Zusammenfassung.

Es wird eine röntgenspektroskopische Methode für Kristallpulver beschrieben, bei der das Pulver als bogenförmiger kurzer Streifen und der zylindrisch gebogene Film zusammen einen fast geschlossenen Kreis bilden. In einem der beiden kurzen Zwischenräume zwischen dem Pulverstreifen und dem Filmstreifen, gleichfalls genau auf der Kreisperipherie, liegt der

Spalt, durch den von außen ein flaches fächerförmiges Strahlenbündel schief in den Kreis auf den Pulverstreifen fällt. Die von sämtlichen Punkten des Pulverstreifens von gleichen Strukturflächen der Kriställchen reflektierten Strahlen gleicher Wellenlänge und Ordnungszahl werden auf diskrete Punkte der Kreisperipherie fokussiert.

Einige Modifikationen des Pulverkörpers für die Anordnung von Debye und Scherrer zur besseren Ausnutzung der reflektierten Strahlung werden angegeben.

Würzburg, Physik. Institut, April 1919.

(Eingegangen 22. April 1919.)

Bemerkung bei der Korrektur:

Bei einem Besuch in Danzig-Langfuhr im Juli 1919 erfuhr ich von Hrn. H. Bohlin, daß er sich seit $1^1/_2$ Jahren mit der Ausarbeitung der beschriebenen fokussierenden Methode beschäftigt, nachdem er sie ganz unabhängig von mir selbständig ersonnen hat. Es ist sehr erfreulich, daß die Resultate meine oben ausgesprochenen nicht sehr hohen Erwartungen weit übertreffen. Die Arbeit wird an dieser Stelle in einigen Monaten erscheinen.

Danzig-Langfuhr, 15. Juli 1919.

5. *Über die Wirkungsweise der Verstärkerröhren;* von *M. v. Laue.*

Einleitung.

Eine Verstärkerröhre der einfachsten Art besteht im wesentlichen aus 3 Elektroden; nämlich einem Glühfaden F, einer Anode A und einer Steuerelektrode S. Verwickeltere Bauarten mit einer größeren Zahl von Elektroden lassen wir hier außer Betracht. Der Raum zwischen diesen Elektroden ist so gut wie vollkommen leer. Zwischen dem Glühfaden und der Anode liegt die Anodenspannung P_a, welche wohl immer zwischen 10 und 100 Volt liegt, zwischen der Steuerelektrode und dem Glühfaden die Gitterspannung[1]) P_s, welche bei richtigem Gebrauch der Röhre negativ ist und nach einigen Volt mißt; sie verhindert, daß die vom Glühfaden entsandten Elektroden zur Steuerelektrode gelangen. Das Potential des Glühfadens (vgl. dazu Annahme 2 auf p. 467) wählen wir im folgenden stets als Potentialnullpunkt.

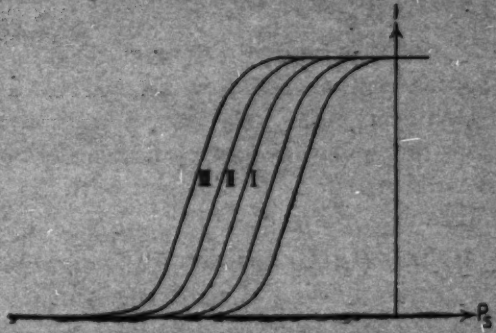


Fig. 1.

Wie diese Röhren in Verbindung mit Transformatoren und Kondensatoren einen Wechselstrom verstärken, hat H. Barkhausen[2]) an der Hand der *kennzeichnenden Kurven* für die Röhren dargelegt. Es ist bemerkenswert, daß diese durch elektrostatische Messungen gewonnenen Kurven selbst dann zu genügen scheinen, wenn es sich um Wechselströme von der Schwingungszahl 10^5 bis 10^6 sec^{-1} handelt.

Eine kennzeichnende Kurve, z. B. Kurve I in Fig. 1, gibt den von der Anode zum Glühfaden fließenden elektrischen

1) Wir behalten diesen jetzt üblichen Ausdruck auch dann bei, wenn die Steuerelektrode *kein* Gitter ist.

2) H. Barkhausen, „Die Vakuumröhre". Leipzig 1919; Jahrb. d. drahtlosen Telegraphie 14. Heft 1. 1919.

Strom i als Funktion der Steuerspannung P_s bei konstanter Anodenspannung P_a an. Für hohe negative Werte von P_s ist i Null, von einem bestimmten P_s an, das immer noch negativ ist, wächst dann i zunächst langsam, dann mehr oder minder rasch, und wird schließlich bei immer weiter wachsendem P_s konstant; dann ist der Sättigungszustand erreicht, alle Elektronen, die der Glühfaden einmal ausgesandt hat, werden vom elektrischen Felde zur Anode getrieben. Doch ist auch hier noch P_s negativ; wird es po itiv, so ändern sich die Verhältnisse, insofern ein Teil der Elektronen zur Steuerelektrode statt zur Anode gelangt. Verändert man die Anodenspannung P_a, so verschiebt sich die kennzeichnende Kurve auffallenderweise ohne besondere Formänderung, und zwar bei wachsendem P_a zu den kleineren P_s, also in Fig. 1 nach links, etwa in die Lagen II oder III. Das gilt zwar gewiß nicht so genau, daß die Abweichungen nicht meßbar wären; doch reicht es für die Grundlegung der Barkhausenschen Theorie auch in der Genauig-

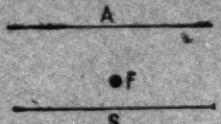


Fig. 2.

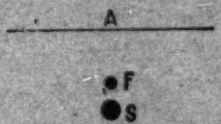


Fig. 3.

keit aus. i ist danach Funktion einer linearen Kombination $P_s + D P_a$; die positive Konstante D heißt der „Durchgriff".

Wir setzen uns hier zur Aufgabe, diese Form der kennzeichnenden Kurven und ihre Verschiebung mit Änderungen von P_a elektrostatisch für drei Arten von Röhren zu deuten. Bei der ersten, von W. Wien angegebenen Bauart ist die Steuerelektrode eine ebene, zur gleichfalls ebenen Anode parallele Platte; der Glühfaden liegt zwischen ihnen, näher an der Steuerelektrode (Fig. 2). Bei der zweiten Art ist die Steuerelektrode ein dünner, dem Glühfaden paralleler Draht, und die Anode besteht aus wieder einer ebenen Platte; beide Drähte liegen in derselben zur Anode senkrechten Ebene (Fig. 3). Die dritte, in der Technik sehr verbreitete Sorte hat zylindrische Bauart; Zylinderachse ist der Glühfaden, die Anode bildet den Zylindermantel, während die Steuerelektrode aus einem Gitter besteht, das auf einer engeren Zylinderfläche liegt. Vielfach besteht es aus einem zur Schraube gewundenen Draht, Schraubenachse

ist der Glühfaden; manchmal aber auch — und diesen Fall betrachten wir hier zunächst —, aus einer Reihe getrennter, aber außerhalb der Röhre leitend verbundener Drähte, die zum Glühfaden parallel in gleichem Winkelabstande um ihn geschart sind (Fig. 4).

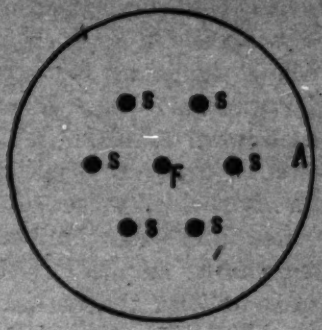


Fig. 4.

Zur Durchführung der Rechnung benötigen wir der folgenden Annahmen:

1. Wir setzen die Elektronenabgabe des Glühdrahtes als so geringfügig voraus, daß sich nirgends merkbare Raumladungen ausbilden. Dann gilt für das elektrostatische Potential φ die Differentialgleichung $\Delta \varphi = 0$.

2. Wir sehen von dem Potentialabfall längs des Glühdrahtes ab, der sich tatsächlich dort infolge der Heizung durch einen elektrischen Strom findet.

3. Wir betrachten die in den Figg. 2, 3 u. 4 gezeichneten Anordnungen als unendlich lang in der zur Zeichenebene senkrechten Richtung.

Die Voraussetzungen 2 und 3 machen das Potentialproblem zu einem zweidimensionalen und ermöglichen so die Anwendung der Funktionentheorie. Die Annahme 3 ist auch leidlich gerechtfertigt, insofern die Abmessungen der Röhren senkrecht zur Zeichenebene meist erheblich größer sind, als die in anderen Richtungen. Sehr wenig berechtigt ist aber die Annahme 2; der Potentialabfall längs des Glühfadens beträgt meist etwa 3 Volt und ist durchaus nicht klein gegen die Steuerspannung P_s, manchmal nicht einmal gegen die Anodenspannung P_a. Deshalb brauchen wir an Voraussetzung 1 keinen zu strengen Maßstab mehr zu legen. Sie wäre berechtigt, wenn der Glühfaden sich auf Gelb- oder schwacher Weißglut befände, während man ihn doch tatsächlich auf eine weit höhere Temperatur (über 2000° C) bringt. So werden wohl, namentlich solange noch kein Strom zur Anode übergeht, in der nächsten Umgebung des Glühfadens Raumladungen liegen; doch will es uns scheinen, als wirkten diese nicht so stark, daß die Wirkungsweise der Röhren eine der Art nach andere würde.

Es soll dabei durchaus unbestritten bleiben, daß sie sich bei dem wirklichen Gebrauch dieser Röhren in quantitativer Beziehung bemerkbar machen. Nur haben sich die mathematischen Schwierigkeiten einer in sich folgerichtigen Theorie unter Berücksichtigung der Raumladung bisher nicht überwinden lassen. Um wenigstens eine *in sich* befriedigende Theorie zu geben, machen wir Annahme 1. Die Erklärung, welche wir so finden, beruht einmal auf dem Dasein von negativen Schwellenwerten des Potentials, welche die vom Glühfaden entsandten Elektronen überwinden müssen, falls ein Strom übergehen soll, andererseits auf ihrer thermischen Geschwindigkeit beim Verlassen des Drahtes, welche sie unter Umständen dazu befähigt.

Bei diesen Abweichungen von den tatsächlichen Verhältnissen dürfen wir von unseren Formeln keine zahlenmäßige Übereinstimmung mit den Messungen fordern. Immerhin können wir die Form der kennzeichnenden Kurven, soweit wir sie oben beschrieben haben, sowie die Verschiebung mit wachsender Anodenspannung verständlich machen und überdies sogar noch Aussagen über zweckmäßige Wahl der Abmessungen gewinnen, die sich in einigen Fällen an den Beobachtungen bestätigen.

Als wichtigstes Ergebnis aber möchten wir betrachten, daß bei allen drei Röhren, trotz der so verschiedenen Bauart, die Wirkung auf denselben einfachen und allgemeinen Eigenschaften des elektrostatischen Feldes beruht. In § 4 wird es uns infolgedessen möglich sein, auch die Gitterröhre mit dem zur Schraube gewundenen Steuerdraht in ihrer Wirkungsweise aus denselben Eigenschaften des Feldes zu erklären, obwohl wir bei ihr an eine mathematisch vollständige Aufstellung der Potentialfunktion nicht denken können.

§ 1. Die Potentialfunktion bei der Wienschen Röhre.

Die beiden Platten der Röhre setzen wir als unendlich ausgedehnt voraus und geben der einen, der Steuerplatte, die Gleichung $x = 0$, der anderen, der Anode, $x = \pi$. Den Halbmesser des Glühfadens nennen wir r_0; er soll selbst gegen die kleinste der hier in Betracht kommenden Abmessungen, nämlich gegen $\varepsilon\pi$, klein sein. Ist der Plattenabstand gleich d, so brauchen wir in den folgenden Gleichungen nur $\frac{\pi}{d}\xi$ und $\frac{\pi}{d}\eta$ an die Stelle von x und y, $\frac{\pi}{d}r_0$ statt r_0 zu setzen. Durch

den Mittelpunkt des Glühfadens legen wir die x-Achse und bezeichnen den Abstand dieses Punktes von der Platte $x = 0$ mit $\varepsilon\pi$, wobei ε ein positiver echter Bruch und kleiner als $1/2$ ist. Das Potential φ ist auf dem Faden gleich Null, auf der Anode gleich P_a, auf der Steuerplatte gleich P_s.

Als Potentialansatz benutzen wir:

$$(1)\quad \varphi = \tfrac{1}{2} A \log \frac{\mathfrak{Co}\{y - \cos(x - \varepsilon\pi)\}}{\mathfrak{Co}\{y - \cos(x + \varepsilon\pi)\}} + B(x - \varepsilon\pi) + A \log \frac{2\sin\varepsilon\pi}{r_0},$$

indem wir uns die Verfügung über die Konstanten A und B vorbehalten. Der Differentialgleichung $\Delta\varphi = 0$ genügt er als reeller Teil der Funktion

$$(2)\quad \chi = A \log \frac{e^{i(z - \varepsilon\pi)} - 1}{e^{i(z + \varepsilon\pi)} - 1} + B(z - \varepsilon\pi) + A \log \frac{2\sin\varepsilon\pi}{r_0}$$

des komplexen Argumentes $z = x + iy$. In den Ebenen $x = 0$ und $x = \pi$ ist φ konstant, nämlich

$$\varphi = A \log \frac{2\sin\varepsilon\pi}{r_0} - \varepsilon\pi B, \qquad \text{für } x = 0$$

$$\varphi = A \log \frac{2\sin\varepsilon\pi}{r_0} + (1 - \varepsilon)\pi B. \qquad \text{für } x = \pi$$

Setzt man diese Werte gleich P_s und P_a, so kann man die Konstanten A und B durch P_a und P_s wie folgt ausdrücken:

$$(3)\quad A = \frac{(1 - \varepsilon)P_s + \varepsilon P_a}{\log \frac{2\sin\varepsilon\pi}{r_0}}, \quad B = \frac{P_a - P_s}{\pi}.$$

Im Punkte $y = 0$, $x = \varepsilon\pi$ wird φ logarithmisch unendlich. In der Umgebung dieses Punktes sind die Höhenlinien daher Kreise um ihn, und zwar um so genauer, je näher sie ihm liegen. Eine dieser Linien, nämlich diejenige, welche durch den Punkt $y = 0$, $x = \varepsilon\pi + r_0$ führt, nehmen wir mit einer geringfügigen Vernachlässigung als Oberfläche des Glühdrahtes. Für den letztgenannten Punkt folgt aber aus (1), wenn wir dort den Term $r_0 B$ vernachlässigen und $\sin 1/2\, r_0 = 1/2\, r_0$ setzen — was wir uns wegen der Kleinheit von r gestatten dürfen —:

$$\varphi = 0,$$

wie wir es nach dem oben Gesagten verlangen müssen. In großem Abstande vom Glühfaden, also bei positiv oder negativ unendlichem y, muß der Einfluß des Fadens auf das Potential verschwinden, wir müssen einfach ein homogenes Feld zwischen beiden Platten erhalten. In der Tat verschwindet dann der

erste Summand auf der rechten Seite von Gleichung (1), und φ wird lineare Funktion von x allein. Der Ansatz (1) genügt somit der Differentialgleichung $\Delta\varphi = 0$ sowie den Grenzbedingungen auf den Platten, dem Glühfaden und im Unendlichen. Nach den allgemeinen Sätzen der Potentialtheorie ist er dadurch eindeutig als die zutreffende Potentialfunktion erwiesen.

Der Einfluß des Fadens äußert sich mathematisch in der Konstanten A. Ist

$$(1-\varepsilon)\,P_1 + \varepsilon\,P_3 = 0\,, \tag{4}$$

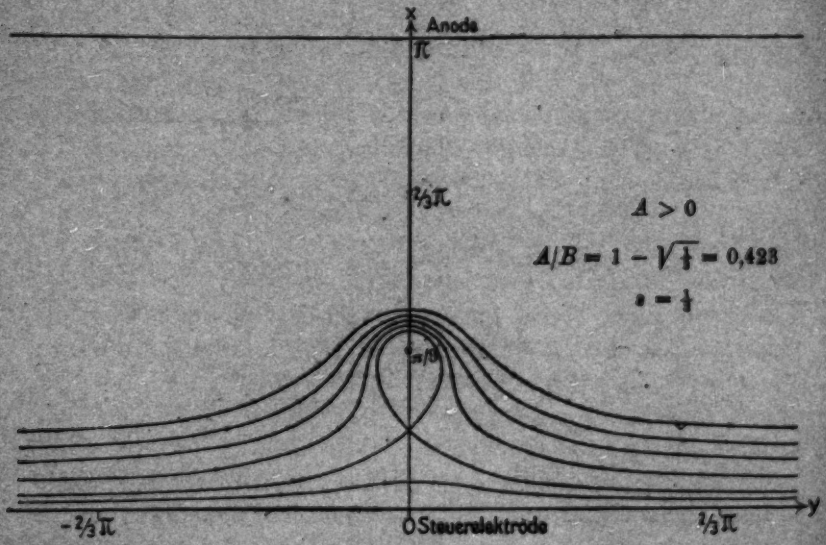


Fig. 5.

so ist nach (3) $A = 0$ und der Faden stört das homogene Feld gar nicht; er hat dann das Potential, welches ohnehin in der Ebene $x = \varepsilon\pi$ herrscht. Ist dagegen

$$(1-\varepsilon)\,P_1 + \varepsilon\,P_3 \gtrless 0\,,$$

so ist auch $A \gtrless 0$ und die geraden, zu den Platten parallelen Höhenlinien des homogenen Feldes gestalten sich entsprechend den Figuren 5 oder 6 um. Das Fadenpotential ist dann eben $\frac{\text{kleiner}}{\text{größer}}$, als sonst in der Ebene $x = \varepsilon\pi$. In beiden Fällen gibt es eine Höhenlinie, welche sich selbst schneidet[1]); wir bestimmen

1) Auf diesen Punkt hat zuerst Herr Dr. E. Blasius in Hamburg gesprächsweise aufmerksam gemacht.

den Schnittpunkt aus der Bedingung, daß in ihm $d\chi/dz$ verschwindet. Da nach (2)

$$\frac{d\chi}{dz} = iA\left[\frac{e^{i(z-\varepsilon\pi)}}{e^{i(z-\varepsilon\pi)}-1} - \frac{e^{i(z+\varepsilon\pi)}}{e^{i(z+\varepsilon\pi)}-1}\right] + B$$

ist, folgt für seine Koordinaten x', y':

$$y' = 0, \quad \cos x' = \frac{A}{B}\sin\varepsilon\pi + \cos\varepsilon\pi.$$

Danach ist $x' \gtrless \varepsilon\pi$, je nachdem $A \lessgtr 0$ ist, denn wegen des negativen Wertes von P_s ist B nach (8) notwendig positiv;

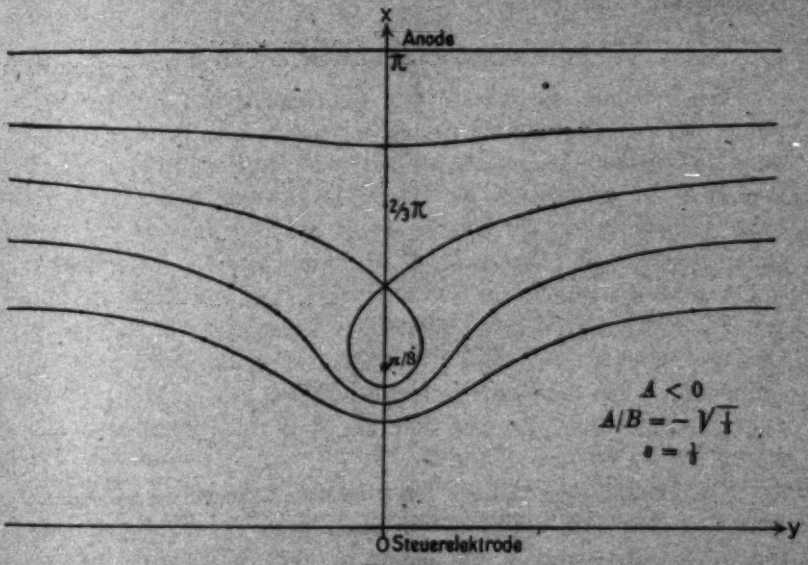


Fig. 6.

das stimmt zu den Figg. 5 u. 6. Ist A/B eine hinreichend kleine Zahl, so können wir in der Reihenentwicklung

$$\cos x' - \cos\varepsilon\pi = -\sin\varepsilon\pi\,(x'-\varepsilon\pi) - \tfrac{1}{2}\cos\varepsilon\pi\,(x'-\varepsilon\pi)^2 + \ldots$$

beim ersten Gliede abbrechen und finden so

$$x' - \varepsilon\pi = -\frac{A}{B}. \tag{6}$$

Die Bedingung dafür lautet:

$$\frac{|A|}{B} < \operatorname{tg}\varepsilon\pi. \tag{7}$$

Dennoch muß stets

$$\frac{|A|}{B} > r_0 \tag{8}$$

bleiben; denn läge unser Schnittpunkt dem Punkt $y = 0$, $x = \varepsilon\pi + r_0$ zu nahe, so wäre im Widerspruch zu unseren Voraussetzungen die Höhenlinie, welche durch diesen führt, kein Kreis mehr. Das Potential, welches im Schnittpunkt und somit auf der ganzen Schleidenlinie herrscht, berechnet sich, wenn wir in (1) den Wert (6) für x' und $y' = 0$ einsetzen, zu

$$\varphi' = A\left(-1 + \log\frac{|A|}{Br_0}\right). \tag{9}$$

Nach (8) ist die Klammer dabei positiv, so daß φ' dasselbe Zeichen hat, wie A.

§ 2. Die Steuerelektrode ist ein Draht.

Wir machen die Anode zur y-Achse, geben dem Mittelpunkt M_f des Glühfadens die Koordinaten $y = 0$, $x = a$, und dem Mittelpunkt M_s der Steuerelektrode die Koordinaten $y = 0$ $x = b$; b ist größer als a. Den Halbmesser bezeichnen wir beim Glühfaden wieder mit r_0, beim Steuerdraht mit ϱ; beide sollen gegen a und gegen $b-a$ sehr klein sein. Das Potential der Anode bezeichnen wir wieder mit P_a, das des Steuerdrahtes mit P_s, während das des Fadens den Nullpunkt für die Potentialmessung abgibt. Um fremde elektrische Felder auszuschließen, oder mathematisch gesprochen, das Problem eindeutig zu machen, nehmen wir an, daß im Unendlichen das Potential P_a herrscht (Fig. 7).

Die Bedingung, daß die Potentialfunktion φ auf der Anode konstant sein soll, erfüllen wir nach dem Spiegelungsprinzip, indem wir so rechnen, als lägen in den Spiegelpunkten M'_f und M'_s von M_f und M_s Pole von entgegengesetztem Vorzeichen wie in M_f und M_s selbst. So kommen wir auf die Potentialfunktion

$$\varphi = A\log\frac{r_a}{r'_a} + B\log\frac{r_b}{r'_b} + P_a, \tag{10}$$

in welcher r_a, r'_a, r'_b die Abstände des Aufpunktes von den Punkten M_f, M'_f, M_s, M'_s bedeuten. Sie erfüllt die Differentialgleichung $\Delta\varphi = 0$ als reeller Teil der komplexen Funktion

$$\chi = A\log\frac{z-a}{z+a} + B\log\frac{z-b}{z+b} + P_a. \tag{11}$$

Auf der Anodenplatte und im Unendlichen ist $r_a = r'_a$, $r_b = r'_b$, somit $\varphi = P_a$, wie wir es verlangen. In M_f wird φ

unendlich, infolgedessen sind die Höhenlinien in der Umgebung von M_1 Kreise, und wir können die durch den Punkt $y = 0$, $x = a + r_0$ gehende Höhenlinie als Oberfläche des Glühfadens F ansehen; auf ihr ist nach (10)

$$\varphi = -A \log \frac{2a}{r_0} - B \log \frac{b+a}{b-a} + P_a. \tag{11a}$$

Ebenso können wir als Oberfläche der Steuerelektrode die

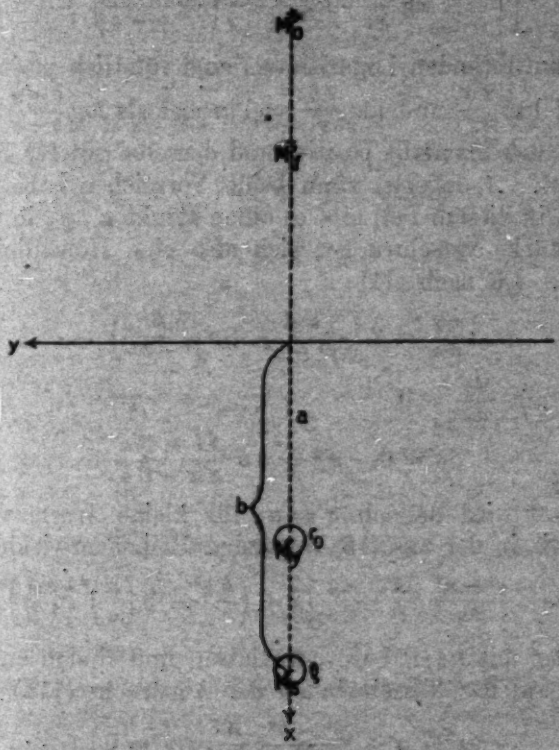


Fig. 7.

Höhenlinie betrachten, welche durch den Punkt $y = 0$, $x = b + \varrho$ führt; auf ihr ist nach (10)

$$\varphi = -A \log \frac{b+a}{b-a} - B \log \frac{2b}{\varrho} + P_a.$$

Setzt man diese beiden Werte gleich Null und P_a, so gewinnt

man zwei Gleichungen zur Berechnung der Konstanten A und B:

$$(12)\quad \begin{cases} A = \dfrac{P_a \log\left(\dfrac{2b(b-a)}{\varrho(b+a)}\right) + P_i \log\dfrac{b+a}{b-a}}{\log\dfrac{2a}{r_0}\cdot\log\dfrac{2b}{\varrho} - \left(\log\dfrac{b+a}{b-a}\right)^2}, \\ B = \dfrac{P_a \log\left(\dfrac{2a(b-a)}{r_0(b+a)}\right) - P_i \log\dfrac{2a}{r_0}}{\log\dfrac{2a}{r_0}\cdot\log\dfrac{2b}{\varrho} - \left(\log\dfrac{b+a}{b-a}\right)^2}. \end{cases}$$

Die hier auftretenden Logarithmen sind sämtlich positiv, dazu noch sind $\log\frac{2a}{r_0}$ und $\log\frac{2b}{\varrho}$ viel größer als $\log\frac{b+a}{b-a}$. Somit ist der Nenner ebenfalls positiv, und dasselbe gilt für B, da P_i negativ ist. A dagegen kann beide Vorzeichen haben.

Auch in diesem Fall gibt es einen Punkt x', y', in welchem die Feldstärke verschwindet, sich also eine Höhenlinie selbst schneidet. Da nach (11)

$$\frac{d\chi}{dz} = 2\left(\frac{aA}{z^2-a^2} + \frac{bB}{z^2-b^2}\right)$$

ist, folgt aus $\frac{d\chi}{dz} = 0$

$$(13)\qquad y' = 0, \quad x'^2 = ab\,\frac{Ab + Ba}{Aa + Bb}.$$

Für $A = 0$ wird danach $x' = a$; für kleine Werte von A/B können wir in der aus (13) folgenden Reihenentwicklung

$$x' = a + \frac{b^2-a^2}{2b}\,\frac{A}{B} - \frac{a}{8}\left[2 + \left(\frac{b}{a}\right)^2 - 8\left(\frac{a}{b}\right)^2\right]\left(\frac{A}{B}\right)^2 + \cdots$$

die Glieder mit $(A/B)^2$ usw. fortlassen und finden aus (10) in Hinblick auf das Verschwinden des Ausdrucks (11a) für

$$(13a)\qquad x' = a + \frac{b^2-a^2}{2b}\,\frac{A}{B}, \quad y' = 0,$$

$$(14)\qquad \varphi' = A\left[-2 + \log\left(\frac{b^2-a^2}{2br_0}\,\frac{|A|}{B}\right)\right].$$

Dies also ist das Potential der Höhenlinie, welche als Schleife den Glühfaden einschließt.

Doch ist dabei zu bedenken, daß auf jeden Fall

$$(14a)\qquad \frac{b^2-a^2}{2b}\,\frac{|A|}{B} > r_0$$

bleiben muß. Sonst läge nämlich der Schnittpunkt x', y' dem Punkt $y = 0$, $x = a \pm r_0$ zu nahe, als daß die durch letzteren gehende Höhenlinie, die wir doch als Grenze des Glühfadens genommen haben, ein Kreis sein könnte. Der Ansatz (10) beruht ja — ebenso wie der Ansatz (1) in § 1 und Ansatz (19) in § 8 — auf dem Gedanken, daß in der Umgebung des Glühdrahtes der Summand mit den Faktor A weit überwiegt; man verstößt gegen ihn, wenn man A dem absoluten Wert

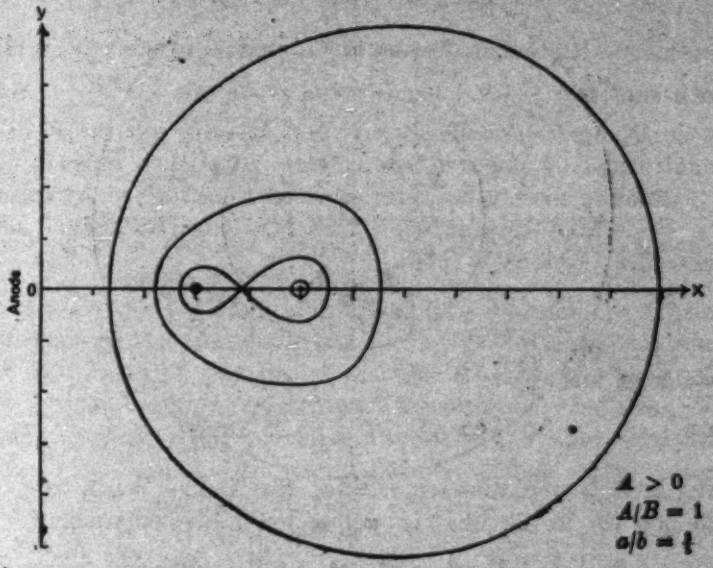


Fig. 8.

nach zu klein werden läßt und deshalb müssen unsere Rechnungen in diesem Fall versagen. Somit ist der Faktor von A in (14) positiv.

Fig. 8 stellt die Höhenlinien in der Nähe des Glühfadens dar.

§ 8. Die Potentialfunktion bei der Gitterröhre.

Den Halbmesser des Glühfadens nennen wir wieder r_0, den der Gitterdrähte ϱ; beide sollen gegen alle anderen in Betracht kommenden Strecken klein sein. Der Halbmesser heiße beim Anodenzylinder R, beim Gitterzylinder g. Die

Zahl der Gitterdrähte sei m. Die Potentiale des Glühfadens, des Gitters und der Anode sollen wieder 0, P_g und P_a sein.

Das Koordinatensystem legen wir mit seinem Anfang in den Mittelpunkt des Glühfadens und mit seiner x-Achse durch den Mittelpunkt (1) des Gitterdrahtes, den wir den ersten nennen. Fassen wir die Zeichenebene der Fig. 9 als Ebene

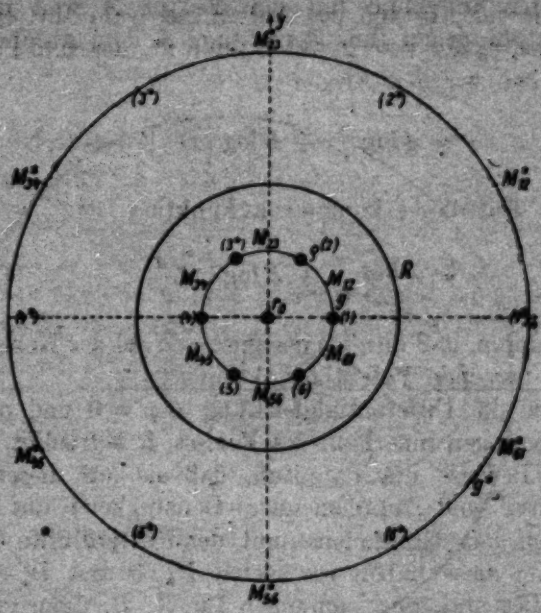


Fig. 9

der komplexen Veränderlichen $z = x + i\,y$ auf, so entspricht somit der Mittelpunkt (n) der komplexen Zahl $g \cdot e^{2\frac{n-1}{m} i\pi}$.

Um die Potentialfunktion φ zu bestimmen, fügen wir zu den Punkten (1), (2), ... (m), in denen sie unendlich werden muß, noch die Punkte (1*), (2*), ... (m^*) hinzu, welche die den ersteren hinsichtlich des Kreises R zugeordneten Pole sind. Sie liegen auf denselben Radien wie die ersteren, aber auf einem Kreise vom Halbmesser

$$g^* = \frac{R^2}{g}, \tag{15}$$

d. h. außerhalb des Anodenkreises; deshalb berauben sie die Funktion φ nicht der innerhalb dieses Kreises erforderlichen Stetigkeit. Wir setzen nun

$$(16)\qquad \begin{cases} z - g \cdot e^{2\frac{n-1}{m}\pi i} = z_n, & |z_n| = r_n, \\ z - g^* \cdot e^{2\frac{n-1}{m}\pi i} = z^*_n, & |z^*_n| = r^*_n, \end{cases}$$

und schließlich

$$(17)\qquad |z| = r;$$

r ist somit der Abstand des Aufpunktes vom Mittelpunkt des Glühfadens, r_n der vom Punkt (n) und r^*_n der vom Punkt (n^*). Nun machen wir den Ansatz

$$(18)\qquad \chi = A \log \frac{z}{r^*} + B \log \left(\prod_1^m \frac{z_n}{z^*_n} \right) + C;$$

der reelle Teil dieser komplexen Funktion ist

$$(19)\qquad \varphi = A \log \frac{r}{r_0} + B \log \left(\prod_1^m \frac{r_n}{r^*_n} \right) + C.$$

Wir behaupten, daß dies bei geeigneter Wahl der Konstanten A, B, C die passende Potentialfunktion ist.

Da sie die Differentialgleichung $\Delta \varphi = 0$ und die Stetigkeitsbedingungen innerhalb des Kreises R befriedigt, brauchen wir zum Beweise nur darzutun, daß sie auf diesem Kreise, und ebenso (mit hinreichender Genauigkeit) auf den Begrenzungen des Glühfadens und der Gitterdrähte konstante Werte hat; diese haben wir gleich P_a, 0 und P_i zu setzen, um drei Bestimmungsgleichungen für A, B, C zu erhalten.

Liegt der Aufpunkt auf dem Kreise R, so ist nach der bekannten Eigentümlichkeit zugeordneter Pole $r_n : r^*_n = g : R$, also

$$\varphi = A \log \frac{R}{r_0} + m B \log \frac{g}{R} + C.$$

Und die erste der drei Bestimmungsgleichungen lautet:

$$(20)\qquad A \log \frac{R}{r_0} - m B \log \frac{R}{g} + C = P_a.$$

Liegt der Aufpunkt auf dem Kreise r_0, so können wir für alle n $r_n = g$, $r^*_n = g^*$ setzen und finden, indem wir den so gefundenen Wert von φ gleich Null setzen, nach (15) als zweite Bestimmungsgleichung:

$$(21)\qquad -2 m B \log \frac{R}{g} + C = 0.$$

Liegt der Aufpunkt schließlich auf dem Kreise vom Halbmesser ϱ um den Punkt (1) — daß auf den entsprechenden Kreisen um die anderen Punkte (n) derselbe Potential herauskommt, sieht man an deren gleichmäßigen Berücksichtigung im Ansatz (13) ohne weiteres, — so ist $r_1 = \varrho$ und für r_{n+1} ($n = 1, 2 \ldots m-1$) können wir mit ausreichender Näherung den Abstand der Punkte (1) und $(n+1)$ also

$$r_{n+1} = 2g \sin \frac{n}{m} \pi \tag{22}$$

setzen. Somit wird

$$\prod_1^m r_n = \varrho \cdot g^{m-1} \prod_1^{m-1} 2 \sin \frac{n}{m} \pi$$

oder da nach dem Anhang

$$\prod_1^{m-1} 2 \sin \frac{n}{m} \pi = m \tag{23}$$

wird

$$\prod_1^m r_n = m \varrho \cdot g^{m-1}. \tag{24}$$

Das Produkt Πr^*_n berechnen wir etwas anders. Nach (16) ist nämlich jedes z^*_n ein Faktor der Ausdruck $z^m - g^{*m}$, weil $g^* e^{2 \frac{n-1}{m} i \pi}$ die Wurzeln der Gleichung $z^m = g^{*m}$ sind. Also ist

$$\prod_1^m r^*_n = \prod_1^m |z^*_n| = |z^m - g^{*m}|. \tag{25}$$

Hier soll der Aufpunkt vom Punkt (1) den sehr kleinen Abstand ϱ haben. Vernachlässigen wir den, so wird $z = g$, mithin

$$\prod_1^m r^*_n = g^{*m} - g^m = \frac{R^{2m} - g^{2m}}{g^m}. \tag{26}$$

Also lautet die dritte Bestimmungsgleichung für A, B, C:

$$A \log \frac{g}{r_0} - B \left\{ \log \left[\left(\frac{R}{g} \right)^{2m} - 1 \right] + \log \frac{g}{m \varrho} \right\} + C = P_0. \tag{27}$$

Aus (20), (21) und (27) schließen wir aber:

$$(28)\quad \begin{cases} A = \dfrac{P_a \left\{ \log \left[1 - \left(\frac{g}{R}\right)^{2m} \right] + \log \frac{g}{m\varrho} \right\} + m P_a \log \frac{R}{g}}{\log \frac{R}{r_0} \left\{ \log \left[1 - \left(\frac{g}{R}\right)^{2m} \right] + \log \frac{g}{m\varrho} \right\} + m \log \frac{g}{r_0} \log \frac{R}{g}}, \\ B = \dfrac{P_a \log \frac{g}{r_0} - P_i \log \frac{R}{g}}{\log \frac{R}{r_0} \left\{ \log \left[1 - \left(\frac{g}{R}\right)^{2m} \right] + \log \frac{g}{m\varrho} \right\} + m \log \frac{g}{r_0} \log \frac{R}{g}}. \end{cases}$$

Die hier auftretenden Logarithmen sind bis auf den von Null wenig verschiedenen $\log [1-(g/R)^{2m}]$ positiv, selbst der von $g/m\varrho$, und zwar auch, wenn m eine große Zahl ist. Nach unserer Voraussetzung, daß der Drahthalbmesser ϱ gegen den Abstand zweier Gitterdrähte klein ist, muß nämlich unter allen Umständen $2\pi g > 2m\varrho$ sein. Da P_a negativ ist (vgl. die Einleitung), so ist nach (28) B stets positiv, während A beide Vorzeichen haben kann.

Wie in § 1 und § 2 suchen wir jetzt nach Punkten, in denen $d\chi/dz$ verschwindet. Vor der Differentiation aber bedenken wir, wie schon in (25), daß nach (16) die je m Größen $g e^{2\frac{n-1}{m}i\pi}$ und $g^* e^{2\frac{n-1}{m}i\pi}$ die Wurzeln der Gleichungen $z^m = g^m$, bzw. $z^m = g^{*m}$ sind. Somit ist nach (16)

$$\prod_1^m z_n = z^m - g^m, \quad \prod_1^m z^*_n = z^m - g^{*m}$$

und nach (18)

$$(29)\qquad \chi = A \log \frac{z}{r_0} + B \log \frac{z^m - g^m}{z^m - g^{*m}} + C.$$

$d\chi/dz$ verschwindet somit für die Werte z', welche der Gleichung

$$(29a)\qquad z'^{2m} - E z'^m + R^{2m} = 0$$

genügen, wobei zur Abkürzung

$$(30)\qquad E = g^{*m}\left(1 + m\frac{B}{A}\right) + g^m\left(1 - m\frac{B}{A}\right)$$

gesetzt ist; man kann dieselbe Gleichung auch schreiben:

$$(31)\qquad z'^m = \tfrac{1}{2}E \pm \sqrt{\tfrac{1}{4}E^2 - R^{2m}}.$$

Man erkennt dann, daß die $2m$ Punkte z' auf zwei Kreisen um den Nullpunkt liegen, und zwar in gleichen Winkelabständen. Der eine dieser Kreise hat einen Halbmesser, der

R übertrifft, liegt also außerhalb des Gültigkeitsbereichs unseres Potentiales. Denn nach (29a) ist das Produkt beider Halbmesser gleich R^2. Uns wird hier gerade der Fall beschäftigen müssen, daß A gegen B klein ist, gleichgültig, ob positiv oder negativ. Vernachlässigen wir, was immer zulässig ist, g^{2m} gegen R^{2m}, oder nach (15) g^m gegen g^{*m}, so wird nach (28) $E = m \cdot g^{*m} B/A$, und wenn wir von den m außerhalb des Kreises R liegenden Werten von z' absehen, in folgerichtiger Näherung nach (29)

$$z'^m = \frac{g^m}{m} \cdot \frac{A}{B} . \tag{32}$$

Der Kreis, auf welchem diese m Punkte liegen, hat den Halbmesser

$$r' = g \left| \sqrt[m]{\frac{1}{m} \frac{A}{B}} \right| , \tag{33}$$

der zwar kleiner ist als g, sich aber trotz der Kleinheit von A/B mit wachsendem m mehr und mehr dem g nähert. Ist A negativ, so ist

$$z' = r' \cdot e^{\frac{2n-1}{m} i\pi} , \quad (n = 1, 2, \ldots, m),$$

und die Schnittpunkte dieser Höhenlinie liegen auf den Radien M_{12}, M^*_{12}, M_{22}, M^*_{23} usw. in Fig. 9. Ein rohes (im Gegensatz zu den Figg. 5, 6 u. 8 nicht zahlenmäßig durchgerechnetes) Bild des Feldes gibt dann Fig. 10, rechte Hälfte. Ist A dagegen positiv, so ist

$$z' = r' \cdot e^{\frac{2n}{m} i\pi} ; \quad (n = 1, 2, \ldots, m);$$

die Schnittpunkte liegen dann auf den Radien durch die Punkte (n) und (n') in Fig. 9 und das Feld ist etwa durch Fig. 10, linke Hälfte, dargestellt. Mathematisch bildet der Fall $A = 0$ den Übergang, insofern dann alle m Schnittpunkte in den Nullpunkt von z fallen. Wir müssen ihn hier aber von der Betrachtung ausschließen; denn wenn nicht mehr

$$r' > r_0 \tag{34}$$

ist, ist der Kreis r_0 auch nicht annähernd mehr eine Höhenlinie, wie wir doch oben aus der Voraussetzung eines hinreichend kleinen r_0 geschlossen haben.

Jetzt brauchen wir noch das Potential φ' der sich selbst schneidenden Höhenlinie. Statt dabei aber den Ansatz (19)

zugrunde zu legen, leiten wir zuvor aus (27) die damit gleichbedeutende Formel

$$\varphi = A \log \frac{r}{r_0} + B \log \frac{|z^m - g^m|}{|z^m - g^{*m}|} + C \tag{35}$$

ab, und setzen in ihr für z^m den Wert z'^m nach (32), für r den

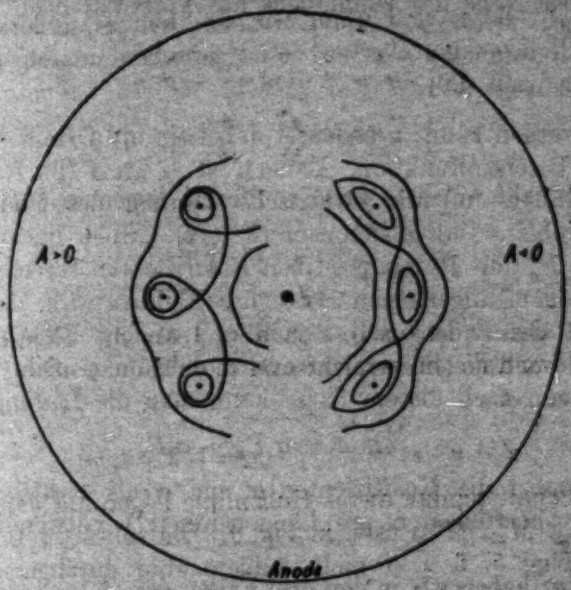


Fig. 10.

Wert r' nach (33) ein. z'^m ist jedenfalls reell und je nach dem Vorzeichen von A positiv oder negativ. Somit ist

$|z'^m - g^m| = g^m + r'^m$, $|z'^m - g^{*m}| = g^{*m} + r'^m$, wenn A negativ,

$|z'^m - g^m| = g^m - r'^m$, $|z'^m - g^{*m}| = g^{*m} - r'^m$, wenn A positiv.

Gemäß unserer Annahme (30) müssen wir r'^m gegen g^{*m} vernachlässigen; denn g^* ist nach (15) größer als R und r', wie erwähnt, kleiner als g. Berücksichtigen wir dann noch Gleichung (21), so finden wir aus (35), indem wir

$$\log\left(1 - \frac{1}{m}\,\frac{A}{B}\right) = -\frac{1}{m}\,\frac{A}{B}$$

setzen:

$$\varphi' = A\left[-\frac{1}{m} + \log\left(\frac{g}{r_0}\left|\sqrt[m]{\frac{1}{m}\,\frac{A}{B}}\right|\right)\right]. \tag{36}$$

Nach (33) und (34) ist der Faktor von A stets positiv.

§ 4. Die Deutung der kennzeichnenden Kurven.

Die Ergebnisse der §§ 1—3 haben viel Gemeinsames, was in den allgemeinen Eigenschaften des elektrostatischen Feldes seine Erklärung findet. Der Koeffizient A hat eine einfache physikalische Bedeutung, die man erkennt, wenn man bedenkt, daß in der Nähe des Glühfadens das Potential nach (1), (10) und (19)

$$\varphi = A \cdot \log \frac{r}{r_0} + u \tag{37}$$

gesetzt werden kann; u bedeutet dabei ein am Orte des Fadens reguläre Potentialfunktion. Danach ist $-2\pi A$ (im Lorentzschen Maßsystem) die elektrische Ladung des Fadens pro Längeneinheit. Daß A sich nach (3), (12), (28) als lineare Funktion von P_a nun P_s mit positiven Koeffizienten berechnet, entspricht einem allgemeinen Satze der Elektrostatik, da ja das Potential des Fadens selbst Null und andere Elektroden als die Anode und die Steuerelektrode an dem Felde nicht beteiligt sind. Denn nach diesem Satze kann man die Ladung

$$-2\pi A = a P_a + \sigma P_s \tag{38}$$

setzen, wobei die Koeffizienten a und σ als elektrostatische Induktionskoeffizienten pro Längeneinheit[1]) notwendig negativ sind.[2])

Ferner haben wir in den drei Fällen der §§ 1—3 einen oder mehrere Sattelpunkte des Potentiales gefunden. Auch das ist eine allgemeine Eigenschaft zweidimensionaler Felder, sofern der Glühdraht als unendlich dünn betrachtet wird. Denn unter dieser Voraussetzung trägt er auf seiner ganzen Oberfläche nur Ladungen eines Vorzeichens. Es sei dies etwa das negative, so daß A positiv ist. Die Kraftlinien, welche auf ihm aufsitzen, müssen dann sämtlich zur Anode führen; denn entfernt man sich auf einer von ihnen vom Glühfaden, so gelangt man notwendigerweise zu immer höheren Potentialen, also niemals zur Steuerelektrode mit ihrem negativen Steuerpotential. Nun gehen diese Kraftlinien vom Faden zunächst nach allen Seiten gleichmäßig aus, da sich ja die Ladung gleichmäßig über seine Fläche verteilt. Da sie aber nicht den ganzen Raum einnehmen

1) Auch „Teilkapazitäten" genannt.

2) Vgl. z. B. E. Cohn, Das elektromagnetische Feld, §§ 8 und 9. Leipzig 1900.

können, der dem elektrischen Felde zur Verfügung steht — sonst müßten sie zum Teil auch zur Steuerelektrode gelangen —, so müssen sie sich in mindestens einem Punkte in zwei Stränge teilen. Solch ein Punkt, in welchem die Feldstärke in der Richtung unbestimmt, also im Betrage gleich Null ist, ist stets ein Sattelpunkt für das Potential. Den Bereich, den die vom Faden kommenden Kraftlinien freilassen, erfüllen dann diejenigen, welche unmittelbar sich von der Steuerelektrode zur Anode spannen. Ist die Fadenladung im Gegensatz hierzu positiv, also A negativ, so müssen alle auf dem Faden endigenden Kraftlinien zur Steuerelektrode hinführen, weil man zu immer niedrigeren Potentialen gelangen muß, wenn man sich auf einer von ihnen vom Glühfaden entfernt. Infolgedessen ist auch hier mindestens ein Sattelpunkt notwendig. Daß bei der Wienschen Röhre und der mit dem Draht als Steuerelektrode jedesmal nur ein Sattelpunkt auftritt, bei der Gitterröhre nach § 3 aber deren m, ergibt sich ohne weiteres aus den Symmetrieverhältnissen und ist übrigens nebensächlich.

Der Sattelwert φ' des Potentiales läßt sich nach (9), (14) und (36), wenn man noch die Gleichungen (6), (13a) und (36) berücksichtigt, schreiben:

$$\varphi' = A\left(-\beta + \log\frac{r'}{r}\right), \tag{39}$$

wobei r' die Entfernung Fadenachse—Sattelpunkt bedeutet, und eine reine Zahl ist, die in keinem Fall gegen 1 groß ist; da der Logarithmus nach (8), (14a) und (34) eine große Zahl ist, ist der Faktor von A in (39) wesentlich positiv. Die Formel (39) läßt sich aus (37) verstehen, indem man bedenkt, daß auf dem Faden selbst $\varphi = 0$ sein soll; denn daraus folgt $u = 0$. Längs der Linie Glühfaden—Sattelpunkt ändert sich die bei $r = 0$ reguläre Funktion u aber höchstens proportional zu A (dies trifft auf §§ 1 u. 2 zu), bei der Gitterröhre aber aus Symmetriegründen nur wie r^m, (das erkennt man auch an der Gleichung (35), in welcher

$$u = B\log\frac{|z^m - g^m|}{|z^m - g^{*m}|} + C$$

ist). In allen diesen Fällen ist also nach (6), (13a) und (38) u im Sattelpunkt proportional zu A. Der Proportionalitätsfaktor muß eine reine, der langsamen Veränderlichkeit von u wegen gegen

1 nicht große Zahl und von negativem Vorzeichen sein. Denn ist A positiv, so ruft der Term $A \cdot \log (r/r_0)$ in (87) im Sattelpunkt eine zum Glühfaden hinweisende Feldstärke hervor. Die von u herrührende Feldstärke muß die erstere aber im Sattelpunkt aufheben. Darum muß auf der Linie Glühfaden—Sattelpunkt mit wachsendem r abnehmen. Ist A negativ, so gilt die entsprechende Überlegung, und somit ist Gleichung (89) ganz allgemein auf (87) zurückgeführt. Verändern wir P_a und P_s so überträgt sich diese Änderung auf φ' vor allem durch den Faktor A; zwar ist auch r' Funktion von A und B und damit von P_a und P_s; doch tritt r' nur im Logarithmus auf, so daß es für unsere Absicht, die kennzeichnenden Kurven nicht zahlenmäßig, sondern nur der Art nach zu deuten, ausreicht, wenn wir die Klammer in (89) innerhalb weiter Spielräume für P_a und P_s als unveränderlich betrachten. Dies gilt in besonderem Maße von der Gitterröhre, wenn die Zahl n der Gitterdrähte auch nur mäßig groß ist. Dann ist nämlich in (86) die Wurzel einigermaßen unabhängig von A/B fast gleich 1; das hängt damit zusammen, daß die Sattelpunkte bei dieser Röhre fast auf demselben Kreise liegen, wie die Gitterdrähte.

Es sei nun A wieder positiv. Wir erwähnten schon und können es an den Figg. 5, 8 u. 10 (linke Hälfte) bestätigen, daß sich dann alle vom Faden ausgehende Kraftlinien zur Anode hinüber spannen. Für ein Elektron, daß der Glühfaden aussendet, ist somit der Weg zur Anode vollständig offen, es muß unter allen Umständen zu ihr gelangen, da wir doch gemäß Voraussetzung (1) der Einleitung von allen gegenseitigen Einwirkungen von Elektronen absehen. Der Strom i hat also seinen Sättigungswert. Nun läßt sich nach Gleichung (88) A immer dadurch positiv machen, daß man dem negativen P_s einen absolut genommen hinreichend kleinen Wert gibt. *Somit ist erklärt, weshalb bei einem genügend kleinen negativen Wert des Steuerpotentiales P_s der Strom i zum Sättigungsstrom wird.*

Ist dagegen A negativ, so führen nach den obigen Auseinandersetzungen und ebenso nach den Figg. 6 u. 10 (rechte Hälfte) alle auf dem Faden aufsitzenden Kraftlinien zur Steuerelektrode. In ihrem Bereiche wird ein Elektron immer wieder zum Glühfaden zurückgezogen. Dagegen gelangt es mit Sicherheit zur Anode, wenn es einmal in den Bereich der von der Steuerelektrode zur Anode führenden Kraftlinien gekommen

ist. Die Grenze beider Bereiche ist die Kraftlinie (sie kann auch aus mehreren Teilen bestehen), welche von der Steuerelektrode zu dem oder den Sattelpunkten hinführt, und sie verläuft durchweg auf negativen Potentialen; denn selbst der höchste Potentialwert auf ihr, nämlich der Sattelwert φ', ist in dem jetzt betrachteten Fall nach (89) negativ. Ein vom Glühdraht ausgehendes Elektron muß also, um zur Anode zu kommen, zunächst einmal gegen ein sinkendes Potential anlaufen. Die Anfangsgeschwindigkeit beim Verlassen des Drahtes, die eine Folge der Wärmebewegung im Draht ist, befähigt es dazu, sofern sie eine hinreichende Größe und eine passende Richtung hat. Am leichtesten gelingt ihm der Übergang über die Grenzkraftlinie jedenfalls im Sattelpunkt, da dort, wie erwähnt, von allen Grenzpotentialen das höchste liegt. Ist auch dies noch für alle Elektronen zu tief, so gelangt kein Elektron zur Anode, der Strom i ist Null. Nun läßt sich aber nach (88) der Wert von A und damit nach (89) der von φ' immer, soweit wir wollen, senken, indem wir P_s hinreichend groß negativ machen. *Wir verstehen somit, weshalb die kennzeichnenden Kurven für ein hinreichend großes, aber endliches, negatives Steuerpotential auf Null heruntergehen.*

Heben wir, ausgehend von einem derartigen Wert, P_s und damit φ', so öffnet sich den Elektronen zunächst bei dem oder den Sattelpunkten ein enger Paß, über den sie bei hinreichender Größe und geeigneter Richtung ihrer Anfangsgeschwindigkeit zur Anode gelangen können. Die Gelegenheit dazu verbessert sich, wenn P_s und φ' weiter steigen. *Mit ansteigender Steuerspannung muß also der Strom i stets wachsen, bis schließlich die Sättigung erreicht ist.* Den Übergang dazu können wir freilich mit unseren Formeln nicht darstellen; es bleibt da immer die Lücke in der Umgebung von $A = 0$, auf die wir in den §§ 1—3 hingewiesen haben. Sie auszufüllen scheint für unsere Zwecke aber überflüssig.

Dies alles gilt, wenn wir P_a bei der Veränderung von P_s festhalten. Nun haben wir aber den Strom i als Funktion des Sattelpotentials φ' hingestellt, und dies ist eine Funktion von A, also nach (88) nur von der linearen Kombination $P_s + D P_a$ abhängig, wenn wir das Verhältnis der Koeffizienten a und σ gleich dem „Durchgriff" D setzen; D ist danach stets positiv. *Mit wachsendem Anodenpotential P_a muß sich die kenn-*

zeichnende Kurve in der Richtung der abnehmenden Steuerpotentiale P_s ohne wesentliche Formänderung verschieben. Der Durchgriff ist gleich dem Induktionskoeffizienten des Glühfadens gegen die Anode, dividiert durch dessen Induktionskoeffizienten gegen die Steuerelektrode. Da wir von den besonderen Werten der Induktionskoeffizienten und der Zahl β, wie wir sie in §§ 1—8 berechnet haben, keinen Gebrauch gemacht haben, so können wir noch den Satz hinzufügen: *Für alle Röhrenarten, bei denen das elektrische Feld zweidimensional und der Glühfaden sehr dünn gegenüber den anderen Abmessungen ist, verhalten sich die kennzeichnenden Kurven gleichartig.*[1])

Wäre freilich der Glühdraht nicht mehr sehr dünn, so könnte er an verschiedenen Stellen einer Fläche Ladungen verschiedenen Zeichens tragen. Kraftlinien gingen dann von ihm gleichzeitig zur Anode und zur Steuerelektrode. Sattelpunkte fänden sich auf seiner Oberfläche, nämlich dort, wo die Ladung ihr Zeichen wechselt. Das schüfe durchaus andere Verhältnisse, und so dürfen wir uns nicht wundern, daß unsere Rechnungen in §§ 1—8 versagen, sowie A zu klein wird und die Sattelpunkte, von denen dort die Rede ist, der Drahtoberfläche zu nahe rücken.

Ist das elektrische Feld dreidimensional, so können ganz andere Verhältnisse auftreten. Es kann dann z. B. der Glühdraht, obwohl wir nach Voraussetzung 2 in der Einleitung immer von dem Potentialgefälle an ihm absehen, auch wenn er noch so dünn ist, an verschiedenen Stellen Ladungen verschiedenen Vorzeichens tragen. Und damit werden alle obigen Betrachtungen hinfällig. Um so bemerkenswerter ist es vielleicht, daß wir für die wichtige Röhrenart, bei der die Steuerelektrode ein zur Schraube um den Glühfaden als Achse gewundener Draht, die Anode aber wie in § 8 ein Kreiszylinder ist, unsere Betrachtungen aufrecht erhalten können. In diesem Falle trägt nämlich der Glühfaden wieder überall Ladungen desselben Zeichens, die gleichmäßig über seine Länge verteilt sind. Jeder Punkt der Schraubenachse — und damit auch jeder des Glühfadens — hat nämlich zur Schraubenlinie die gleiche Lage; ebenso zur Anode. Wir dürfen dann Gleichung (87) anwenden. Der Unterschied, daß u dann keine zwei-

1) Auf den Zusammenhang mit den Induktionskoeffizienten hat zuerst H. Barkhausen gesprächsweise aufmerksam gemacht. Wesentliche Bedingung dafür ist natürlich Annahme 1.

dimensionale Potentialfunktion mehr darstellt, stört uns in keiner Weise. Wie das elektrische Feld aussieht, skizzieren die (nicht zahlenmäßig durchgerechneten) Figg. 11 u. 12, welche Durchschnitte des Feldes darstellen und so gelegt sind, daß sie den Glühdraht F enthalten. Sie beanspruchen nichts weiter, als die Lage der Sattelpunkte und die Zusammenhangsverhältnisse der Potentialhöhenflächen richtig wiederzugeben. Ist

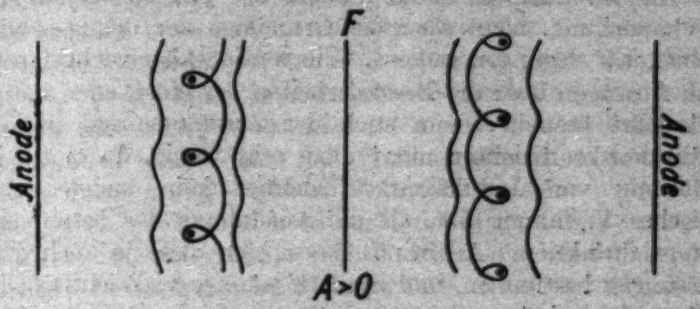


Fig. 11.

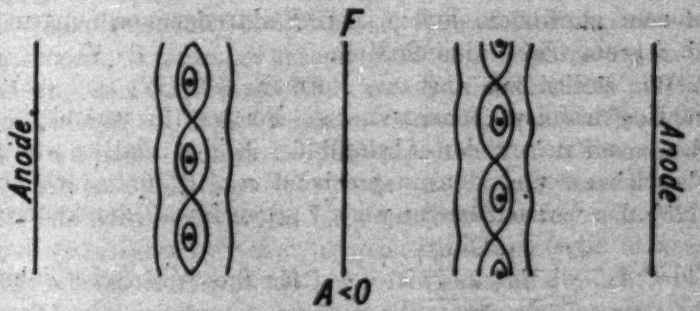


Fig. 12.

A positiv (Fig. 11), so sehen wir in der Figur Sattelpunkte, welche natürlich eigentlich die Durchstoßpunkte einer Schraubenlinie sind, auf der überall der gleiche Sattelwert φ' des Potentiales herrscht, und deren jeder auf einem vom Gitterdraht auf den Glühdraht gefällten Lote liegt. Alle Kraftlinien, die von dem Glühfaden ausgehen, verlaufen hier zur Anode A, so daß der Strom i seinen Sättigungswert hat. Ist A hingegen negativ (Fig. 12), so liegen die Sattelpunkte auf der Verlängerung derselben Lote über den Glühdraht hinaus. Die Kraftlinien, welche vom Glühfaden ausgehen, ziehen sich alle

zum Steuerdraht und wenn ein Elektron zur Anode gelangen soll, so muß es zunächst ein Gegenpotential, mindestens das Sattelpotential φ' überwinden. Übertragen wir auch Gleichung (39), so sehen wir, daß wir ganz die alten Verhältnisse wiederfinden.

§ 5. Die Unterschiede der verschiedenen Röhrenarten.

In § 4 haben uns die Ergebnisse der §§ 1—3 nur zur Veranschaulichung, nicht aber als Grundlage der dortigen allgemeinen Überlegungen gedient. Sie werden aber wichtig, sowie man Aussagen über die Besonderheiten der einen oder anderen Röhrenart braucht; denn auch der Zusammenhang mit den Induktionskoeffizienten nützt dazu sehr wenig, da es zur Ermittelung von Induktionskoeffizienten kein anderes theoretisches Verfahren gibt, als die Aufstellung der betreffenden Potentialfunktion. Allerdings lassen sich diese ja auch durch Messungen bestimmen, und insofern wäre es vielleicht möglich, Röhreneigenschaften nicht durch Strommessungen an der Röhre selbst, sondern durch rein elektrostatische Messungen an Leitersystemen zu finden, die zu den Elektrodenanordnungen der Röhre geometrisch ähnlich sind.

Wir stellen zunächst die Formeln (8), (12) und (28) für den Koeffizienten A zusammen. Formel (8) verändern wir dabei, insofern wir den Abstand der beiden Platten nun mit d bezeichnen und dementsprechend $\pi r_0 : d$ für r_0 schreiben. In (28) aber vernachlässigen wir g^{2m} gegen R^{2m}. Dann lauten sie:

$$(40)\quad A = \frac{\varepsilon P_a + (1-\varepsilon) P_e}{\log \frac{2d \sin \varepsilon\pi}{\pi r_0}} \qquad \text{für die Wiensche Röhre,}$$

$$(41)\quad A = \frac{P_a \log\left(\frac{2b}{\varrho}\cdot\frac{b-a}{b+a}\right) + P_e \log\frac{b+a}{b-a}}{\log\frac{2a}{r_0}\cdot\log\frac{2b}{\varrho} - \left(\log\frac{b+a}{b-a}\right)^2} \qquad \begin{matrix}\text{für die Röhre mit}\\ \text{dem Draht als}\\ \text{Steuerelektrode,}\end{matrix}$$

$$(42)\quad A = \frac{P_a \dfrac{\log\frac{g}{m\varrho}}{m\log\frac{R}{g}} + P_e}{\log\frac{R}{r_0}\dfrac{\log\frac{g}{m\varrho}}{m\log\frac{R}{g}} + \log\frac{g}{r_0}} \qquad \text{für die Gitterröhre.}$$

Sodann erinnern wir daran, daß wir die Halbmesser des Glühdrahts und der Gitterdrähte, r_0 und ϱ, stets als sehr klein gegen die anderen Abmessungen betrachten mußten. Alle hier auftretenden Logarithmen, welche in ihrem Argument einen dieser Halbmesser enthalten, sind also große Zahlen, wir sagen, von der ersten Ordnung. Die anderen Logarithmen in unseren Gleichungen haben zwar auch durchwegs Argumente, die größer sind als 1, und sind deswegen selbst größer als Null; aber sie sind doch alle von 1 in der Größenordnung nicht verschieden. Aus diesem Grunde können wir von dem zweiten Summanden im Nenner von (41) ganz absehen. Eine besondere Betrachtung verdient noch der Quotient

$$\frac{\log \frac{g}{m\varrho}}{m \log \frac{R}{g}}.$$

Zwar ist nach den Ausführungen von § 8 $g/m\varrho$ eine große Zahl. Aber von $(R/g)^m$ gilt dasselbe und so wird dieser Quotient nur mäßig groß sein.

Man strebt nun beim Bau von Verstärkerröhren, die kennzeichnenden Kurven in ihrem mittleren, von der Stromlosigkeit und der Sättigung gleich weit entfernten Teil möglichst steil zu machen, damit schon geringe Änderungen des Steuerpotentiales eine recht erhebliche Änderung beim Strom i hervorruft. Es dient diesem Zweck, wenn in der Gleichung für A der Koeffizient von P_s, d. h. also der Induktionskoeffizient des Glühfadens gegen die Steuerelektrode, groß ist. Denn in diesem Falle schwankt A stark bei Veränderungen von P_s und das überträgt sich nach den in (39) zusammengefaßten Formeln auf das Sattelpotential φ', welches seinerseits wieder den Strom i bestimmt. Vergleichen wir die Formeln (40), (41) und (42) unter diesem Gesichtspunkt.

Wir erkennen dann sogleich den großen Nachteil der Röhre mit dem einzelnen Steuerdraht: Bei ihr ist der Faktor von P_s klein von der zweiten Ordnung, bei den anderen Röhren nur von der ersten Ordnung. Man kann ihn zwar vergrößern, indem man $b-a$ recht klein gegen $b+a$ wählt. Aber diesen Unterschied wird man damit wohl kaum aufheben können. Bei der Wienschen Röhre ist es von Vorteil, s möglichst klein zu wählen, den Glühfaden also nahe an die Steuerelektrode

zu legen. Einen Vorteil bringt bei der Gitterröhre eine Vergrößerung von m.

Bei allen Röhrenarten aber bringt eine Vergrößerung der Drahthalbmesser r_0 und ϱ einen Vorteil, oder eine entsprechende Verkleinerung aller anderen Abmessungen. Doch wird man bedenken müssen, daß ganz andere und vielleicht störende Erscheinungen nach § 4 auftreten können, wenn man r_0 nicht mehr als sehr klein betrachten darf.

Nun ist aber noch zu beachten, daß der Faktor A den Strom i nicht unmittelbar, sondern nur auf dem Umwege über das Steuerpotential φ' regelt; erst von diesem hängt der Strom unmittelbar ab. Wir müssen also auch noch den Faktor von A in den Gleichungen für φ' in Rechnung ziehen. Die einschlägigen Formeln (9), (14) und (36) lauten, wenn man in der ersteren wieder r_0 durch $\pi r_0 : d$ ersetzt:

(43) $$\varphi' = A\left(-1 + \log\frac{d|A|}{\pi r_0 B}\right)$$ bei der Wienschen Röhre,

(44) $$\varphi' = A\left(-2 + \log\frac{(b^2-a^2)\cdot|A|}{2br_0\cdot B}\right)$$ bei der Röhre mit dem Steuerdraht,

45) $$\varphi' = A\left[-\frac{1}{m} + \log\left(\frac{g}{r_0}\left|\sqrt[m]{\frac{A}{mB}}\right|\right)\right]$$ bei der Gitterröhre.

In ihnen zeigt sich ein großer Vorzug der Gitterröhren vor beiden anderen. Wir meinen damit weniger, daß das negative Glied in (45) weit kleiner ist, als in (43) und (44). Aber während in den beiden ersten Gleichungen unter dem Logarithmus die kleine Zahl A/B selbst auftritt, steht an der entsprechenden Stelle von (45) ihre $m$te Wurzel, die bei einem etwas größeren m der Einheit naheliegt. Infolgedessen ist in (45) der Logarithmus eine große Zahl erster Ordnung; er hebt den Einfluß, den P_s auf φ' ausübt, um eine Ordnung, was man von den Faktoren in (43) und (44) nicht sagen kann. Der Grund dafür liegt in der weit größeren Entfernung, den die Sattelpunkte bei der Gitterröhre vom Glühfaden haben, als bei den anderen; sie sind bei der Gitterröhre dem Gitterkreis nahe. An (44) aber erkennt man, daß die Verkleinerung von $b - a$, die den Faktor von P_s in (41) hebt, tatsächlich doch von zweifelhaftem Werte ist, denn dabei nimmt der Faktor von A wieder ab.

Nach diesen Formeln zu urteilen, müßte zweifellos die Gitterröhre die steilste, die mit dem einzelnen Steuerdraht die am wenigsten steile kennzeichnende Kurve haben. Doch ist immerhin zu bedenken, daß der Strom i nicht in allen Fällen genau dieselbe Funktion von i zu sein braucht.

Als Bestätigungen dieser Folgerungen durch die Erfahrung dürfen wir erwähnen, daß sich in der Tat die Röhren mit dem einzelnen Steuerdraht als wenig wirksam herausgestellt haben, und daß man bei den Röhren nach W. Wien den Glühfaden mit Vorteil dicht an die Steuerplatte verlegt. Das haben Versuche im Würzburger physikalischen Institut und in der Röhreninstandsetzungswerkstätte gezeigt, welche M. Seddig daselbst während des Krieges eingerichtet und geleitet hat. Nicht bestätigt hat sich dagegen die Folgerung, die man über den Durchgriff aus Gleichung (40) ziehen muß, daß nämlich

$$D = \frac{s}{1-s}$$

ist; tatsächlich ist D weit größer. Bei den Abweichungen unserer Annahmen 1—3 in der Einleitung von den wirklichen Verhältnissen darf uns das nicht wundern. Vor allem dürfte Annahme 1 hier die Schuld treffen.

Anhang: Ableitung der Formel (23).

Nach H. Weber, Lehrbuch der Algebra, Bd. I, § 144[1]), Gleichung (16) ist bei einem geraden Wert der ganzen Zahl M

$$\prod_1^M \left[2\cos\left(\frac{\alpha - 2n\pi}{M}\right)\right] = 2\left[(-1)^{\frac{1}{2}M} - \cos\alpha\right].$$

Wir setzen hierin $\frac{\alpha}{M} = \frac{\pi}{2} - \beta$ und finden:

$$\prod_1^M \left[2\sin\left(\beta + \frac{2n}{M}\pi\right)\right] = 4(-1)^{\frac{1}{2}M}\sin^2(\tfrac{1}{2}M\beta).$$

Das letztere Produkt enthält zwei mit β verschwindende Faktoren, nämlich die mit $n = M$ und $n = {}^1/_2 M$, welche gleich

1) Braunschweig 1898.

$\pm 2 \sin\beta$ sind. Wir dividieren durch beide und setzen dann $\beta = 0$:

$$\prod_{1}^{\frac{1}{2}M-1}\left[2\sin\left(\frac{2n}{M}\pi\right)\right] \cdot \prod_{\frac{1}{2}M+1}^{M-1}\left[2\sin\left(\frac{2n}{M}\pi\right)\right] = \tfrac{1}{4}(-1)^{\frac{1}{2}M-1}M^2.$$

Je ein Glied des ersten dieser Produkte stimmt mit je einem des zweiten bis aufs Vorzeichen überein; daher ist

$$\prod_{1}^{\frac{1}{2}M-1}\left[2\sin\left(\frac{2n}{M}\pi\right)\right] = \pm\tfrac{1}{2}M;$$

und zwar gilt das Zeichen $+$, da alle Faktoren des Produkts positiv sind. Wir brauchen nun nur noch $\frac{1}{2}M = m$ zu setzen und erhalten die Gleichung (23):

$$\prod_{1}^{m-1}\left(2\sin\frac{n}{m}\pi\right) = m.$$

(Eingegangen 11. März 1919.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar O.

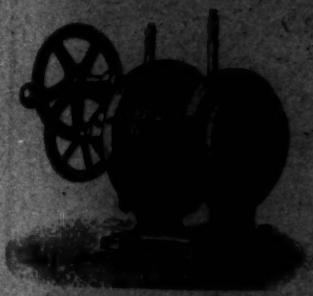
Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1880.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen
und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P.

System Gaede, D.R.P. angemeldet

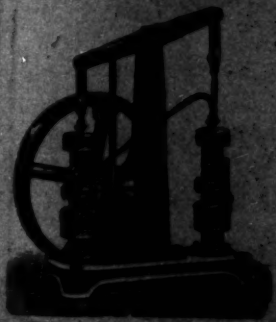


Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.



Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieberluftpumpen,

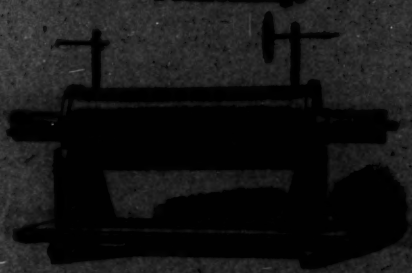
Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene

Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

Inhalt.

Seite

1. Marie Anna Schirmann. Dispersion und Polychroismus des polarisierten Lichtes, das von Einzelteilchen von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes abgebeugt wird . . . 433
2. Ludwig Hopf. Zur Theorie der Turbulenz 588
3. Clemens Schaefer und Martha Schubert. Die Rolle des Kristallwassers und die Struktur der Alaune. (Antwort an Hrn. L. Vegard) 583

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren sonst möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

1919. № 14.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 59.

1. *Dispersion und Polychroïsmus des polarisierten Lichtes, das von Einzelteilchen von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes abgebeugt wird;*[1]

von Marie Anna Schirmann.

Inhalt. § 1. Einleitung. — § 2. Bisherige experimentelle Polarisationsuntersuchungen an kolloidalen Lösungen. — § 3. Zweck der Untersuchung. — § 4. Theorie der Polarisation des an kleinen Kugeln diffus zerstreuten Lichtes. — § 5. Numerische Berechnung der Polarisation am Einzelteilchen in Abhängigkeit von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes und vom Partikelradius. A) Für metallische Kügelchen. a) Dispersion der maximalen Polarisation des seitlich zerstreuten Lichtes. b) Vergleich mit der Erfahrung an wässerigen Metallösungen, speziell des Au-Kolloids. (Über die scheinbaren Abweichungen der Lage des Polarisationsmaximums der verschiedenen Mittelwertsbeobachtungen.) c) Verhalten „unendlich kleiner Teilchen". d) Diskussion des Prozentgehaltes an polarisiertem Licht und Vergleich mit der Erfahrung an Lösungen. e) Diskussion der Gesamtstrahlung $G = I_{\mathrm{I}} + I_{\mathrm{II}}$. B) Für dielektrische Kügelchen. a) Dispersion der maximalen Polarisation und Vergleich mit der Erfahrung an trüben Medien. b) Diskussion des Prozentgehaltes P an polarisiertem Licht und der Gesamtstrahlung $G = I_{\mathrm{I}} + I_{\mathrm{II}}$. — § 6. Numerische Berechnung des Polychroïsmus des vom selben Einzelteilchen seitlich zerstreuten polarisierten Lichtes. — § 7. Neue optische Methoden zur Größenbestimmung submikroskopischer Einzelpartikel von Kugelform aus der Polarisation. — § 8. Zusammenfassung. — § 9. Tabelle der Koeffizienten a_n und b_n für Au im Gas.

§ 1. Einleitung.

In vorliegender Abhandlung werden die Erscheinungen der Polarisation des an kleinen Partikeln abgebeugten Lichtes, deren Dimensionen von der Größenordnung der Lichtwellenlänge sind, näher behandelt.

Einzelteilchen dieser Größenordnung haben nämlich die Eigenschaft, eine Welle natürlichen Lichtes, die auf sie einfällt, diffus zu zerstreuen und zu polarisieren. Es ist möglich,

1) Aus den Berichten der Wiener Akademie der Wissenschaften teils auszugsweise, teils ergänzt mitgeteilt. M. A. Schirmann, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 127. Abt. IIa. Heft 8. 1918.

die Frage der Polarisation am *Einzelteilchen* exakt zu behandeln, während die diesbezüglichen bisherigen Untersuchungen bloß einen *Gesamteffekt* beurteilten, der von *sehr vielen, niemals gleich großen Teilchen* herrührt, so daß die Resultate nur *statistische Mittelwerte von Größen sind, durch die verschiedene sich überlagernde Einzelphänomene beschrieben werden.* Dies trifft bei allen zurzeit bekannten Polarisationserscheinungen des seitlich zerstreuten Lichtes zu, die beim Durchgang eines Lichtstrahles durch ein trübes Medium auftreten, wie bei der Polarisation des Himmelslichtes und bei der Polarisation von sonstigen Kolloidsuspensionen in Gasen (z. B. beim farbigen Dampfstrahl), bei der Polarisation von festen kolloidalen Lösungen (z. B. bei Gelatine-Metallemulsionen und metallhaltigen farbigen Gläsern) und von flüssigen Suspensionen (z. B. bei Metallösungen und Emulsionen von Harzen), in welchen bekanntlich weder durch fraktionierendes Zentrifugieren, noch durch Ultrafiltration vollkommene Gleichheit der Partikel erzielt werden kann. Dieser Umstand macht es selbst bei praktisch unendlich verdünnten Lösungen noch notwendig *durch Untersuchungen am Einzelteilchen die Gesamtheit der verschiedenen Wirkungen in Einzelphänomene aufzulösen.*

§ 2. Bisherige experimentelle Polarisationsuntersuchungen an kolloidalen Lösungen.

Auch eine Zusammenstellung der Behandlung des Mittelwertsproblems trüber Medien mangelt bisher in der Literatur. Es möge darum im folgenden eine solche gegeben werden.

Fällt ein Lichtstrahl natürlichen oder polarisierten Lichtes in ein Medium, in dem Teilchen von den Dimensionen der Wellenlänge des Lichtes suspensiert sind, dann wird ein Teil der Strahlung seitlich zerstreut, der andere mehr oder weniger absorbiert bzw. durchgelassen. Nun ist folgende Annahme zugrunde gelegt: Die seitliche Beobachtungsrichtung bilde mit der einfallenden Strahlung die sogenannte „Visionsebene", auf die der Schwingungszustand des abgebeugten Lichtes bezogen werden soll. Dieses ist erfahrungsgemäß teilweise linear polarisiert und hat bei einfallendem natürlichen Licht ein Maximum der Polarisation in allen Punkten, die auf einem Kegelmantel mit bestimmten Öffnungswinkel liegen (bei einfallendem polarisierten Licht liegt auf dem nämlichen Kegelmantel die Zone der minimalsten seitlichen Strahlung).

Die Frage nach der *Größe des Winkels der maximalen Polarisation* war schon seit langem Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Die Entdeckung dieses Phänomens geht auf Arago[1]) (1809) zurück, welcher mit einem Nikol verschiedene Stellen des blauen Himmels beobachtete und fand, daß in gewissen Visionsrichtungen beim Drehen des Nikol um seine Achse das Gesichtsfeld Helligkeitsschwankungen aufweise, was auf eine mehr oder minder starke Polarisation des Himmelslichtes schließen lasse. Das zerstreute Licht sei partiell polarisiert und zwar sei die Polarisation am stärksten senkrecht zu den Sonnenstrahlen; unter kleineren Neigungswinkeln gegen diese, nehme sie stetig ab und werde in ihrer Richtung gleich Null. Manchmal lasse sich auch ein Gebiet negativer Polarisation und ein sogenannter neutraler Punkt (Pol = 0) finden.

Das weitere Studium dieses Phänomens an den sogenannten trüben Medien verdankt man Tyndall[2]): Wenn in ein durchsichtiges Medium, in dem feine dielektrische Teilchen suspendiert sind, ein natürlicher Lichtstrahl einfällt, so ist das diffus reflektierte Licht teilweise planpolarisiert und zwar am stärksten in jenen diffusen Strahlen, die in einer zum primären Strahl senkrechten Ebene zerstreut werden. (Das sogenannte „Tyndall-Phänomen".)

Der erste, der die Polarisation kolloidaler Metallösungen einer diesbezüglichen Beobachtung unterzog, war Threlfall.[3]) Seine zur Prüfung der Thomsonschen Theorie an Suspensionen von Gold, Platin, Eisen und dergl. vorgenommenen Untersuchungen ergaben aber nur ganz kleine Abweichungen vom „Tyndall-Phänomen" (um ca. 2° von 90°).

J. M. Pernter[4]) hat in seiner Studie „Über die Polarisation des Lichtes in trüben Medien und des Himmelslichtes mit Rücksicht auf die Erklärung der blauen Farbe des Himmels" gezeigt, daß bei stark konzentrierten Mastixsuspensionen für rotes Licht das Maximum der Polarisation noch bei 90°, für grünes und violettes jedoch um 7° davon entfernt war.

1) Aragos Werke, übersetzt von Hankel, Bd. 7, Abhandlung über die Polarisation des Lichtes.

2) Tyndall, Proceedings of the R. Society of London. 17. 1869.

3) Threlfall, Phil. Mag. (5) 38. p. 445. 1894.

4) J. M. Pernter, Denkschrift d. Wiener Akad. 73. 1901.

Auf eine Abhängigkeit der maximalen Polarisation der einzelnen Farben von der Teilchengröße hat auch schon Tyndall durch eine Reihe von Versuchen an trüben Medien hingedeutet, indem er bei größeren Teilchen eine Verschiebung des Maximums der Polarisation von 90° gegen die Lichtquelle konstatierte.

Der Beginn einer systematischen Untersuchung der Polarisationsverhältnisse an kleinen suspendierten Teilchen geht auf F. Ehrenhaft[1]) zurück, der das Verhalten isolierender Teilchen derselben Größenordnung im Gegensatz zu dem metallischer charakterisiert, eine Sonderung, die nicht bloß für die Anordnung des Themas zweckmäßig ist, sondern, wie wir sehen werden, im Wesen der Erscheinung wurzelt. Denn die Resultate seiner Untersuchungen sind durchaus verschiedene, je nachdem die Teilchen Isolatoren oder Leiter der Elektrizität sind. Trifft nämlich natürliches weißes Licht auf ein Medium, in dem kleine isolierende Partikel eingebettet sind, dann ist das diffus reflektierte Licht teilweise planpolarisiert und das Maximum der Polarisation liegt z. B. bei kolloidaler Kieselsäure unter 90°, bei kolloidalem Arsensulfid unter 87° 30′ gegen den einfallenden Strahl. Wird dagegen Licht durch (die Elektrizität) leitende Kügelchen zerstreut, so ist das diffusreflektierte Licht auch teilweise planpolarisiert, aber das Polarisationsmaximum liegt bei kolloidalem Gold unter 118 bis 120°, bei kolloidalem Silber unter 110°, beim kolloidalem Kupfer unter 120°, beim kolloidalem Platin unter 115° gegen den einfallenden Strahl; mit fortschreitender Koagulation der suspendierten metallischen Partikel läßt sich ein deutliches Wandern des Winkels der maximalen Polarisation von größeren Winkeln gegen 90° zur Einfallsrichtung konstatieren. Seine an denselben Lösungen angestellten Experimente mit einfallendem natürlichen monochromatischen Licht haben den Zweck, den Einfluß der Wellenlänge auf den Polarisationsgrad unter dem Winkel der maximalen Polarisation zu untersuchen.

Die Ehrenhaftschen Versuche an kolloidalen Metallösungen wurden auf Veranlassung Quinckes von E. Müller[2])

1) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 112. Abt. IIa. März 1903.

2) E. Müller, Ann. d. Phys. 24. p. 1. 1907.

wiederholt und ergaben ein mit dem Ehrenhafts vollkommen übereinstimmendes Resultat. Sie wurden auch insofern erweitert, als der Zusatz einer Spur eines „Schutzkolloids" (z. B. Gelatine) die Polarisationsverhältnisse nicht ändert.

Ehrenhaft und Müller wählten eine mechanische Herstellungsart der metallischen Suspensionen, nämlich die Zerstäubung der betreffenden Metalle im elektrischen Lichtbogen.

Dagegen hat W. Steubing[1]) in einer experimentellen Untersuchung „Über die optischen Eigenschaften kolloidaler Goldlösungen" an chemisch hergestellten Goldlösungen Messungen ausgeführt und die Lage des Polarisationsmaximums bei solchen Lösungen stets unter 90° gegen das einfallende Licht gefunden.

Schließlich hat auch E. Talbot[2]) für chemisch erzeugte wässerige Suspensionen von Silberkügelchen, deren Dimensionen zwischen ein und zwei Wellenlängen des Lichtes liegen, bei einfallendem monochromatischen Licht ($\lambda = 550\,\mu\mu$) ein Wandern des Polarisationsmaximums mit wachsendem Radius gegen größere Winkel nachgewiesen.

§ 3. Zweck der Untersuchung.

Diese auffallenden Gegensätze der experimentellen Resultate einerseits, die noch offene Frage nach den Farbeneffekten des polarisierten abgebeugten Lichtes andrerseits, erfordern also eine systematische exakte Behandlung des eingangs erörterten Polarisationsproblems, so daß es Zweck nachfolgender Untersuchung wird, die Frage nach der *Lage des Polarisationsmaximums* und nach den *Farbenphänomenen* des seitlich zerstreuten polarisierten Lichtes einer Beantwortung zuzuführen. Die leitenden Gesichtspunkte für die Behandlung dieses Gegenstandes seien im folgenden angeführt:

1. Im Gegensatz zu Untersuchungen an Lösungen, die sehr zahlreiche und ungleich große Teilchen enthalten, das Einzelpartikel in den Vordergrund der Betrachtung zu stellen.

2. Die Materialeigenschaft des Partikels mit Hilfe der optischen Konstanten, die durch rein optische Messungen am molaren Material gewonnen werden, zu definieren.

---

1) W. Steubing, Ann. d. Phys. **28**. p. 351. 1908.
2) E. Talbot, Phil. Mag. (6) **30**. p. 459. 1915.

3. Das umgebende Medium eines solchen Einzelteilchens durch seinen Brechungsexponenten zu berücksichtigen und die Phänomene an denselben Teilchen im Wasser und in Luft zu studieren.

4. Die Wellenlänge des auf Einzelpartikel bestimmter Größe auffallenden Lichtes zu variieren.

Für alle im folgenden durchgeführten theoretischen und experimentellen Untersuchungen der Polarisation am Einzelteilchen ist die Feststellung der Gestalt der Partikel von grundlegender Bedeutung.

Die Frage über die Berechtigung zur Annahme der Kugelgestalt kleinster durch Verdampfung erzeugter Teilchen, der hier in Betracht kommenden Substanzen, ist bereits in einer Diskussion von F. Ehrenhaft[1]) eingehend erörtert worden. Da hieraus die *Kugelgestalt* für Partikel bestimmten Materials in dieser Größenordnung *sichergestellt* zu sein scheint, soll die Theorie der Beugung des Lichtes *an kleinen Kugeln* herangezogen und schließlich mit der Erfahrung verglichen werden. Auch müssen die zu Tröpfchen erstarrten Kügelchen nicht amorph sein, sondern sie können ebensogut kristallinischer Struktur sein.

Der erste Teil der Polarisationsuntersuchungen am Einzelteilchen hat nun die Aufgabe, durch erweiterte Anwendung der optischen Theorie a) für Metalle, b) für Dielektrika:

1. Die verschiedene Deutung der bisherigen experimentellen Polarisationsergebnisse an den Lösungen unter einen Gesichtspunkt zu bringen,

2. neue Erkenntnisse über Farbenphänomene des von Einzelteilchen zerstreuten polarisierten Lichtes aus dem Bereich der Theorie zu schöpfen, um in einem zukünftigen zweiten Teil dieser Arbeit die theoretisch resultierenden Effekte in

1) Und zwar für verschiedene Partikel dieser Größenordnung schon in einer Untersuchung über die Unterschreitung der Elektronenladung. (Sitzungsber. d. Wiener Akad. 109. Abt. IIa [1] p. 815 und Phys. Zeitschr. 9. p. 619. 1910.) Für Hg- und Edelmetallteilchen im Edelgase in der Abhandlung „Über die Quanten der Elektrizität" (Sitzungsber. d. Wiener Akad. 123. Abt. IIa, 1914; Phys. Zeitschr. 16. 1915). Für Schwefelpartikel in den Vortrag „Zur Physik des millionstel Zentimeters". (Phys. Zeitschr. 18. 1917.)

qualitativer und quantitativer Hinsicht einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Für das Verständnis der theoretischen Basis zur Berechnung der Polarisation ist es angezeigt, eine kurze übersichtliche Zusammenstellung der Theorien der Beugung des Lichtes an mikroskopischen und submikroskopischen Kugeln in ihrer Entwicklung zu geben.

§ 4. Theorie der Polarisation des an kleine Kugeln diffus zerstreuten Lichtes.

Den Ausgangspunkt derartiger Betrachtungen bildet die Theorie Lord Rayleighs[1]), welcher fern vom Ideenkreis der Kirchhoffschen Näherungstheorie der Beugung in seinen ersten Arbeiten noch auf dem Standpunkt der mechanischen Theorie des Lichtes (Stokes) stand, später jedoch seine Ergebnisse in die Sprache der elektromagnetischen Theorie übertrug und in den Maxwellschen Gleichungen das Fundament für die Behandlung der Polarisation dielektrischer Kügelchen erkannte. Die vereinfachende Annahme, daß die Dimensionen der Kügelchen gegen die Wellenlänge des Lichtes klein sind, führt zu folgenden Ergebnissen: Trifft eine ebene Welle natürlichen Lichtes auf eine solche Kugel, dann wird das zerstreute Licht in allen Punkten der durch das Zentrum der Kugel normal zum einfallenden Strahl gelegten Ebene vollständig polarisiert, wobei die bevorzugte Schwingungsrichtung senkrecht zum Primärstrahl ist. In tadellos reinen „trüben Medien" verlangt die Rayleighsche Theorie gleiche — für dünne Schichten totale — Polarisation für alle Farben.

Die Polarisation kann aber, wie Soret[2]) bewiesen hat, nur bei jenem Licht eine totale sein, das nur einmal diffus zerstreut wurde. Erfährt ein Lichtstrahl eine mehrfache Zerstreuung an anderen Kugeln, so bleibt die Polarisationsebene, sowie die Lage des Maximums der Polarisation zwar dieselbe; durch die Komponenten des sekundär zerstreuten Lichtes wird jedoch die Totalität der Polarisation beeinträchtigt. Erst Teilchen von den Dimensionen der Lichtwellenlänge selbst werden Licht nach den gewöhnlichen Gesetzen der Optik

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. [5] 12. 1881.

2) Soret, Sur la polarisation atmosphérique. Archives de sciences de Genève. 20. p. 429. 1888.

reflektieren und so das Charakteristische der Erscheinung beeinträchtigen.

In dem Artikel „Über die Zerstreuung elektrischer Wellen durch Metallkugeln hat J. J. Thomson[1]) das Analogon für kleine Kugeln von vollkommener Leitfähigkeit im Sinne der Maxwellschen Theorie behandelt. Das von unendlich gut leitenden Kügelchen, die gegen die Wellenlänge des einfallenden Strahles klein sind, abgebeugte Licht, hat ein Polarisationsmaximum in allen Punkten eines Kegelmantels, dessen Erzeugende einen Winkel von 120° gegen die Einfallsrichtung bilden, wobei die bevorzugte Schwingungsrichtung normal zum primären Strahl ist.

F. Ehrenhaft[2]) hat in erster Näherung für den Thomsonschen Grenzfall unendlicher Leitfähigkeit, wie Thomson selbst, Metalle substituiert und das Verhalten in bezug auf Polarisation unter der Voraussetzung untersucht, daß die Kugeln zwar kleiner als die Wellenlänge des Lichtes sind, jedoch schon einen merklichen Bruchteil derselben betragen. Das Ergebnis dieser Polarisationsbetrachtung ist die Feststellung, daß der Winkel stärkster Polarisation mit wachsender Teilchengröße von 120° gegen 90° wandert.

In einer darauf folgenden, zwischen Pockels[3]) und Ehrenhaft[4]) stattgehabten Diskussion über die Berechtigung, ob man Metalle als Repräsentanten des idealen Thomsonschen Grenzfalles betrachten dürfe, wurde von beiden zur weiteren Klärung und Ausgestaltung des Beugungsproblems die Einführung der optischen Konstanten des kompakten Materials in die Theorie für notwendig erachtet.

Diese bezüglich der optischen Konstanten verallgemeinerte Theorie der Beugung des Lichtes an kleinen, mit der Wellenlänge des Lichtes vergleichbaren Kugeln verschiedenen Materials wurde von G. Mie[5]) in seinen „Beiträgen zur Optik trüber Medien" entwickelt. Die Grundlage für seine Theorie der Polarisation des durch kleine Kugeln diffus zerstreuten Lichtes bilden in der her-

1) J. J. Thomson, Recent Researches in Electricity and Magnetism. 1893. p. 437.

2) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 114. Abt. IIa. 1905.

3) Pockels, Phys. Zeitschr. 5. p. 152, 460. 1904.

4) F. Ehrenhaft, Phys. Zeitschr. 5. p. 387. 1904; Sitzungsber. d. Wiener Akad. Abt. IIa, 114. p. 1140. 1905.

5) G. Mie, Ann. d. Phys. (4) 25. p. 377. 1908.

kömmlichen Weise die für das Problem regelmäßig periodischer Schwingungen spezialisierten Maxwellschen Gleichungen des elektromagnetischen Feldes. Das Prinzipielle liegt natürlich nicht in dem *elektromagnetischen* Charakter der Theorie, sondern in den für Undulationsvorstellungen charakteristischen *Differentialgleichungen*, welche unter bloßer Umdeutung der Koeffizienten für eine elastische Lichttheorie dieselben sind. Auch die Lösungen dieser Gleichungen durch Summen von Produkten einer Kugelfunktion in eine mit den Zylinderfunktionen nahe verwandte Funktion, wie sie für unsere Zwecke in Betracht kommen, sind aus den elastischen[1]) in die elektromagnetischen[2]) Lösungen übertragen worden. Die Lösung des vorliegenden Problems besteht darin, mit Hilfe der Gruppen von Partikulärintegralen, welche die durch elektrische, magnetische bzw. elektrische und magnetische Schwingungen der Kugel hervorgerufenen Wellen darstellen, die ebene, auf das kugelförmige Partikel auftreffende, ferner die von demselben gebrochene und reflektierte Welle mathematisch auszudrücken. Die elektrischen bzw. magnetischen Komponenten derselben in der Richtung des Radius (r), des Meridians (ϑ) und des Breitenkreises (φ) heißen für die einfallende ebene Welle E_r, E_ϑ, E_φ; M_r, M_ϑ, M_φ, für die gebrochene und reflektierte Welle durch Anhängung des Suffix i bzw. a — E_{ri}, $E_{\vartheta i}$, $E_{\varphi i}$;

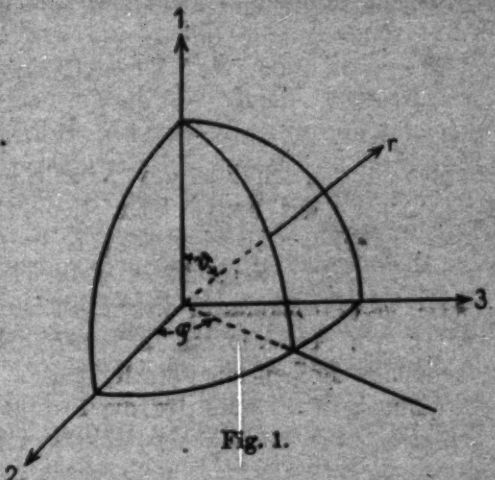


Fig. 1.

1) Lord Rayleigh, Proc. Lond. Math. Soc. 4. p. 253. 1873 (Theory of Sound, § 334). — A. Clebsch, Crelles Journ. 61. p. 195. 1864. — A. E. H. Love, Lehrbuch der Elastizität (Deutsch von A. Timpe). Leipzig 1907. p. 320.

2) J. J. Thomson, l. c. — K. Schwarzschild, Sitzungsber. d. Kgl. Bayr. Akad. d. W. 31. 1901. — F. Hasenöhrl, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 111. Abt. IIa, 1902 — G. Mie, l. c. — P. Debye, Ann. d. Phys. 30. 1909.

M_{r4}, $M_{\vartheta i}$, $M_{\varphi i}$ — E_{ra}, $E_{\vartheta a}$, $E_{\varphi a}$; M_{ra}, $M_{\vartheta a}$, $M_{\varphi a}$. In diesen Ausdrücken treten Koeffizienten a_ν und p_ν auf, die durch Einführung der Grenzbedingungen an der Kugeloberfläche ermittelt werden können und physikalisch gedeutet, die νten elektrischen bzw. magnetischen Partialwellen darstellen. Nach Mie ergeben sich für diese Koeffizienten folgende Formeln:

$$(1)\quad \begin{cases} a_\nu = +(2\nu+1)i^\nu \dfrac{J_\nu'(\alpha)J_\nu(\beta)\beta - J_\nu'(\beta)J_\nu(\alpha)\alpha}{K_\nu'(-\alpha)J_\nu(\beta)\beta - J_\nu'(\beta)K_\nu(-\alpha)\alpha}, \\ p_\nu = -(2\nu+1)i^\nu \dfrac{J_\nu(\alpha)J_\nu'(\beta)\beta - J_\nu(\beta)J_\nu'(\alpha)\alpha}{K_\nu(-\alpha)J_\nu'(\beta)\beta - J_\nu(\beta)K_\nu'(-\alpha)\alpha}, \end{cases}$$

wobei die J_ν mit den Besselschen, die K_ν mit den Hankelschen Zylinderfunktionen zusammenhängen[1]) und deren Argumente folgendermaßen zusammengesetzt sind:

$$\alpha = \frac{2\pi m_0 \varrho}{\lambda} = \frac{2\pi\varrho}{\lambda'},$$

$$\beta = \frac{2\pi m\varrho}{\lambda} = \frac{m}{m_0}\alpha = m'\alpha,$$

wobei ϱ den Radius des Kügelchens, m_0 den Brechungsexponenten des umgebenden Mediums, m den gewöhnlichen oder komplexen Brechungsexponenten des Kugelmaterials bedeutet. Somit liegt das Charakteristische des Problems $[\varrho, m(\lambda), m_0(\lambda)]$ bereits in diesen Partialschwingungen. Für beide Arten von Funktionen, in unendlichen konvergenten bzw. endlichen Reihen entwickelt, gelten sowohl für die reellen Argumente α als auch für die komplexen β die den Zylinderfunktionen eigentümlichen Rekursionsformeln:

$$(2)\quad \begin{cases} (2\nu+1)\dfrac{J_\nu(x)}{x} = J_{\nu-1}(x) + J_{\nu+1}(x), \\ (2\nu+1)\dfrac{dJ_\nu(x)}{dx} = (\nu+1)J_{\nu-1}(x) - \nu J_{\nu+1}(x). \end{cases}$$

Diese Relationen sind für die numerische Rechnung deshalb wertvoll, weil sie zu drei aufeinanderfolgenden Werten gehörige Funktionen miteinander verbinden.

Solche Ansätze werden der Bestimmung des elektromagnetischen Feldes im Innen- und Außenraum gerecht, so

---

1) $J_\nu(x) = \left(\frac{\pi x}{2}\right)^{1/2} J_{\nu+1/2}(x)$,

$K(-x) = \left(\frac{\pi x}{2}\right)^{1/2} H^2_{\nu+1/2}(x)$.

daß sie zur numerischen Berechnung der Erscheinungen der Absorption, seitlichen Strahlung und Polarisation herangezogen werden können.

Da in unendlicher Entfernung vom Teilchen beobachtet wird und der hindurchgehende Strahl geradlinig polarisiert ist, folgt für die Intensität des diffus zerstreuten Lichtes, bezogen auf die Intensität des durchgehenden Lichtes als Einheit.[1])

$$(3)\quad \begin{cases} J_\vartheta = \dfrac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2}\left|\sum_1^\infty \left(\dfrac{a_\nu}{\nu(\nu+1)}\dfrac{\partial P_\nu}{\partial \vartheta} + \dfrac{p_\nu}{\nu(\nu+1)}\dfrac{1}{\sin\vartheta}\dfrac{\partial \mathfrak{P}_\nu}{\partial \varphi}\right)\right|^2, \\ J_\varphi = \dfrac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2}\left|\sum_1^\infty \left(\dfrac{a_\nu}{\nu(\nu+1)}\dfrac{1}{\sin\vartheta}\dfrac{\partial P_\nu}{\partial \varphi} - \dfrac{p_\nu}{\nu(\nu+1)}\dfrac{\partial \mathfrak{P}_\nu}{\partial \vartheta}\right)\right|^2. \end{cases}$$

Die beiden Intensitäten bedeuten die zum Meridian (J_ϑ) und die zum Breitenkreis (J_φ) parallel schwingende Komponente. Infolge ihres Phasenunterschiedes muß das Licht schief zum durchgehenden Strahl im allgemeinen elliptisch polarisiert sein, mit Ausnahme aller Richtungen, die in den beiden Symmetrieebenen $\overline{1\cdot 3}$ und $\overline{2\cdot 3}$ liegen. Wird nun mit geradlinig polarisiertem Licht beleuchtet und in einer Richtung normal zu seiner elektrischen Schwingung beobachtet, so ist das seitlich zerstreute Licht geradlinig polarisiert, wobei seine elektrische Schwingungsrichtung parallel zu der des durchgehenden Strahles ist.

Für den Fall des einfallenden unpolarisierten Lichtes kann man sich (mit Mie) dasselbe in 2 inkohärente Strahlen gleicher Intensität zerlegt denken, die derart geradlinig polarisiert sind, daß die elektrische Schwingungsrichtung des einen normal auf der durch die Richtung des Strahles und den Visionsradius bestimmten Ebene steht, die des anderen aber in diese Ebene fällt. Das ausgestrahlte Licht ergibt dann ebenfalls 2 inkohärente, normal zueinander linear polarisierte Komponenten, welche im allgemeinen von verschiedener Intensität sind, das heißt: das ausgestrahlte Licht ist teilweise polarisiert.

---

1) G. Mie, l. c. Gleichung (78), p. 410. Die P_ν und $\mathfrak{P}_\nu$ hängen mit den gewöhnlichen Kugelfunktionen folgendermaßen zusammen:

$$P_\nu = \Pi_\nu \cos\vartheta, \quad \mathfrak{P}_\nu = \Pi_\nu \sin\vartheta \cos\varphi.$$

M_{ri}, $M_{\vartheta i}$, $M_{\varphi i} - E_{ra}$, $E_{\vartheta a}$, $E_{\varphi a}$; M_{ra}, $M_{\vartheta a}$, $M_{\varphi a}$. In diesen Ausdrücken treten Koeffizienten a_ν und p_ν auf, die durch Einführung der Grenzbedingungen an der Kugeloberfläche ermittelt werden können und physikalisch gedeutet, die νten elektrischen bzw. magnetischen Partialwellen darstellen. Nach Mie ergeben sich für diese Koeffizienten folgende Formeln:

$$(1)\quad \begin{cases} a_\nu = +(2\nu+1)i^\nu \dfrac{J_\nu'(\alpha)J_\nu(\beta)\beta - J_\nu'(\beta)J_\nu(\alpha)\alpha}{K_\nu'(-\alpha)J_\nu(\beta)\beta - J_\nu'(\beta)K_\nu(-\alpha)\alpha}, \\ p_\nu = -(2\nu+1)i^\nu \dfrac{J_\nu(\alpha)J_\nu'(\beta)\beta - J_\nu(\beta)J_\nu'(\alpha)\alpha}{K_\nu(-\alpha)J_\nu'(\beta)\beta - J_\nu(\beta)K_\nu'(-\alpha)\alpha}, \end{cases}$$

wobei die J_ν mit den Besselschen, die K_ν mit den Hankelschen Zylinderfunktionen zusammenhängen[1]) und deren Argumente folgendermaßen zusammengesetzt sind:

$$\alpha = \frac{2\pi m_0 \varrho}{\lambda} = \frac{2\pi\varrho}{\lambda'},$$

$$\beta = \frac{2\pi m\varrho}{\lambda} = \frac{m}{m_0}\alpha = m'\alpha,$$

wobei ϱ den Radius des Kügelchens, m_0 den Brechungsexponenten des umgebenden Mediums, m den gewöhnlichen oder komplexen Brechungsexponenten des Kugelmaterials bedeutet. Somit liegt das Charakteristische des Problems $[\varrho, m(\lambda), m_0(\lambda)]$ bereits in diesen Partialschwingungen. Für beide Arten von Funktionen, in unendlichen konvergenten bzw. endlichen Reihen entwickelt, gelten sowohl für die reellen Argumente α als auch für die komplexen β die den Zylinderfunktionen eigentümlichen Rekursionsformeln:

$$(2)\quad \begin{cases} (2\nu+1)\dfrac{J_\nu(x)}{x} = J_{\nu-1}(x) + J_{\nu+1}(x), \\ (2\nu+1)\dfrac{dJ_\nu(x)}{dx} = (\nu+1)J_{\nu-1}(x) - \nu J_{\nu+1}(x). \end{cases}$$

Diese Relationen sind für die numerische Rechnung deshalb wertvoll, weil sie zu drei aufeinanderfolgenden Werten gehörige Funktionen miteinander verbinden.

Solche Ansätze werden der Bestimmung des elektromagnetischen Feldes im Innen- und Außenraum gerecht, so

---

1) $J_\nu(x) = \left(\frac{\pi x}{2}\right)^{1/2} J_{\nu+1/2}(x)$,

$K(-x) = \left(\frac{\pi x}{2}\right)^{1/2} H^2_{\nu+1/2}(x)$.

daß sie zur numerischen Berechnung der Erscheinungen der Absorption, seitlichen Strahlung und Polarisation herangezogen werden können.

Da in unendlicher Entfernung vom Teilchen beobachtet wird und der hindurchgehende Strahl geradlinig polarisiert ist, folgt für die Intensität des diffus zerstreuten Lichtes, bezogen auf die Intensität des durchgehenden Lichtes als Einheit.[1])

$$(3)\quad \begin{cases} J_\vartheta = \dfrac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2}\left|\sum_1^\infty{}'\left(\dfrac{a_\nu}{\nu(\nu+1)}\dfrac{\partial P_\nu}{\partial\vartheta}+\dfrac{p_\nu}{\nu(\nu+1)}\dfrac{1}{\sin\vartheta}\dfrac{\partial \mathfrak{P}_\nu}{\partial\varphi}\right)\right|^2, \\ J_\varphi = \dfrac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2}\left|\sum_1^\infty{}'\left(\dfrac{a_\nu}{\nu(\nu+1)}\dfrac{1}{\sin\vartheta}\dfrac{\partial P_\nu}{\partial\varphi}-\dfrac{p_\nu}{\nu(\nu+1)}\dfrac{\partial \mathfrak{P}_\nu}{\partial\vartheta}\right)\right|^2. \end{cases}$$

Die beiden Intensitäten bedeuten die zum Meridian (J_ϑ) und die zum Breitenkreis (J_φ) parallel schwingende Komponente. Infolge ihres Phasenunterschiedes muß das Licht schief zum durchgehenden Strahl im allgemeinen elliptisch polarisiert sein, mit Ausnahme aller Richtungen, die in den beiden Symmetrieebenen $\overline{1\cdot 3}$ und $\overline{2\cdot 3}$ liegen. Wird nun mit geradlinig polarisiertem Licht beleuchtet und in einer Richtung normal zu seiner elektrischen Schwingung beobachtet, so ist das seitlich zerstreute Licht geradlinig polarisiert, wobei seine elektrische Schwingungsrichtung parallel zu der des durchgehenden Strahles ist.

Für den Fall des einfallenden unpolarisierten Lichtes kann man sich (mit Mie) dasselbe in 2 inkohärente Strahlen gleicher Intensität zerlegt denken, die derart geradlinig polarisiert sind, daß die elektrische Schwingungsrichtung des einen normal auf der durch die Richtung des Strahles und den Visionsradius bestimmten Ebene steht, die des anderen aber in diese Ebene fällt. Das ausgestrahlte Licht ergibt dann ebenfalls 2 inkohärente, normal zueinander linear polarisierte Komponenten, welche im allgemeinen von verschiedener Intensität sind, das heißt: das ausgestrahlte Licht ist teilweise polarisiert.

---

1) G. Mie, l. c. Gleichung (78), p. 410. Die P_ν und $\mathfrak{P}_\nu$ hängen mit den gewöhnlichen Kugelfunktionen folgendermaßen zusammen:

$$P_\nu = \Pi_\nu \cos\vartheta, \quad \mathfrak{P}_\nu = \Pi_\nu \sin\vartheta\cos\varphi.$$

Da man gewöhnlich mit unpolarisierten Licht operiert, so sind nur die beiden Hauptgefälle:

$$\text{I. } \vartheta = \pi/2, \qquad \text{II. } \varphi = \pm\pi/2$$

für unsere Zwecke von Interesse. Für beide Fälle ist

$$E_\varphi = M_\vartheta = 0,$$

also bleibt nur J_ϑ, das wir in den beiden Fällen als J_I und J_II auseinanderhalten wollen. Unter J_I soll die Intensität der Strahlung, deren Schwingungsrichtung normal zu der Visionsebene steht, unter J_II die Intensität des in der Visionsebene schwingenden Strahles verstanden werden.

Für die beiden Fälle gelten folgende Relationen:

$$(4)\quad \left\{\begin{array}{c} \text{I. } \vartheta = \pi/2, \quad \sin\varphi = v \\ \dfrac{\partial P_\nu}{\partial \vartheta} = -\Pi_\nu(v), \ \dfrac{1}{\sin\vartheta}\cdot\dfrac{\partial \mathfrak{P}_\nu}{\partial \varphi} = (1-v^2)\Pi_\nu'(v) - v\Pi_\nu(v), \\ \text{II. } \varphi = \pm\pi/2, \quad \sin\vartheta = \pm v \\ \dfrac{\partial P_\nu}{\partial \vartheta} = \pm\{(1-v^2)\Pi_\nu'(v) - v\Pi_\nu(v)\}, \ \dfrac{1}{\sin\vartheta}\cdot\dfrac{\partial \mathfrak{P}_\nu}{\partial \varphi} = \pm\Pi_\nu(v), \end{array}\right.$$

die in (3) einzusetzen sind.

Nun kann zur Berechnung der Polarisation des Lichtes in Abhängigkeit vom Winkel (γ) gegen den durchgehenden Strahl übergegangen werden. In den Fällen I und II. bestehen nach dem obigen die Beziehungen:

$$(5)\quad \left\{\begin{array}{c} \text{I. } \vartheta = \pi/2, \ \varphi = \pi/2 - \gamma, \ v = \cos\gamma \\ J_\text{I} = \dfrac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2}\left|\sum_1^\infty\left\{\dfrac{a_\nu}{\nu(\nu+1)}\Pi_\nu + \dfrac{p_\nu}{\nu(1+\nu)}\left(v\Pi_\nu - (1-v^2)\Pi_\nu'\right)\right\}\right|^2, \\ \text{II. } \varphi = \pi/2, \ \vartheta = \pi/2 - \gamma, \ v = \cos\gamma \\ J_\text{II} = \dfrac{\lambda'^2}{4\pi^2 r^2}\left|\sum_1^\infty\left\{\dfrac{a_\nu}{\nu(\nu+1)}\left(v\Pi_\nu - (1-v^2)\Pi_\nu'\right) + \dfrac{p_\nu}{\nu(\nu+1)}\Pi_\nu\right\}\right|^2. \end{array}\right.$$

Da für die Berechnung der Polarisationskurven bloß die Kenntnis des relativen Wertes J_I/J_II von Belang ist, so beschränkt man sich zu ihrer Berechnung auf die Größen:

$$(6)\quad \mathfrak{J}_\text{I} = \frac{4\pi^2 r^2}{\lambda'^2}\,\frac{J_\text{I}}{a^2}, \qquad \mathfrak{J}_\text{II} = \frac{4\pi^2 r^2}{\lambda'^2}\,\frac{J_\text{II}}{a^2}.$$

Für die numerische Berechnung der Polarisation von *Metallkügelchen* genügen stets die ersten Glieder der Summen

in den Ausdrücken (5), in welche nur die ersten 2 elektrischen und die erste magnetische Partialwelle als ausschlaggebende Größen eingehen, so daß sich die Schlußformeln[1]) ergeben:

$$(7)\qquad \begin{cases} \mathfrak{J}_{\mathrm{I}} = |a_1 - (a_2 - p_1)\cos\gamma|^2, \\ \mathfrak{J}_{\mathrm{II}} = |a_1\cos\gamma - a_2\cos 2\gamma + p_1|^2, \end{cases}$$

wobei abkürzungshalber

$$a_1 = \frac{\alpha_1}{2a^3}, \quad a_2 = -\frac{\alpha_2}{2a^3}, \quad p_1 = \frac{\beta_1}{2a^3}$$

gesetzt wird.

Anders verhält es sich bei der Berechnung der Polarisation für *dielektrische Kügelchen*, bei denen bereits die ersten 3 elektrischen und die ersten 2 magnetischen Partialwellen eine maßgebende Rolle spielen. Durch Einführung der Kugelfunktionen und ihrer Derivierten für die Ordnungszahlen $\nu = 0, 1, 2, 3,$

$$\Pi_0(v) = 0,\ \Pi_1(v) = 1,\ \Pi_2(v) = 3v,\ \Pi_3(v) = {}^{15}/_2\, v^2 - {}^3/_2,$$
$$\Pi_0'(v) = 0,\ \Pi_1(v') = 0,\ \Pi_2'(v) = 3,\ \Pi_3'(v) = 15v,$$

für den Fall I. und II. in (5) ergeben sich unter Vernachlässigung von p (weil diese Welle praktisch gegen die anderen Partialwellen verschwindet) Ausdrücke von der Gestalt:

$$(8)\qquad \begin{cases} \mathfrak{J}_{\mathrm{I}} = \frac{1}{a^6}\left|\frac{\alpha_1}{2} + \frac{1}{2}(\alpha_2 + \beta_1)\cos\gamma + \frac{\beta_2}{2}\cos 2\gamma + \frac{\alpha_3}{8}(5\cos^3\gamma - 1)\right|^2, \\ \mathfrak{J}_{\mathrm{II}} = \frac{1}{a^6}\left|\frac{\beta_1}{2} + \frac{1}{2}(\alpha_1 + \beta_2)\cos\gamma + \frac{\alpha_2}{2}\cos 2\gamma + \frac{\beta_3}{8}(15\cos^3\gamma - 11\cos\gamma)\right|^2, \end{cases}$$

die sich durch folgende Abkürzungen für die Funktionen der trigonometrischen Funktionen von

$$\frac{1}{2}\cos\gamma = A, \quad \frac{1}{2}\cos 2\gamma = B, \quad \frac{1}{8}(5\cos^3\gamma - 1) = C,$$
$$\frac{1}{8}(15\cos^3\gamma - 11\cos\gamma) = D$$

und für die Funktionen der elektrischen und magnetischen Partialwellen

$$\frac{\alpha_1}{a^3} = \alpha_1', \quad \frac{\alpha_2}{a^3} = \alpha_2', \quad \frac{\alpha_3}{a^3} = \alpha_3'; \quad \frac{\beta_1}{a^3} = \beta_1', \quad \frac{\beta_2}{a^3} = \beta_2'$$

---

1) Durch die geraden Striche soll angedeutet werden, daß von der zwischenliegenden komplexen Größe der absolute Betrag zu nehmen ist.

in einfacher Weise schreiben lassen:

$$(9)\qquad \begin{cases} \mathfrak{J}_{\mathrm{I}} = \left| \frac{a_1'}{2} + A(a_2' + p_1') + B p_2' + C a_3' \right|^2, \\ \mathfrak{J}_{\mathrm{II}} = \left| \frac{p_1'}{2} + A(a_1' + p_2') + B a_2' + D a_3' \right|^2. \end{cases}$$

Die Koeffizienten a_ν und p_ν sind entweder direkt aus dem Radius des Kügelchens ϱ und aus den der betreffenden Wellenlänge entsprechenden Brechungsexponenten beider aneinander grenzender Materialien (m, m_0) mit Hilfe der Reihenentwicklungen für die Zylinderfunktionen durch Formel (1) zu berechnen oder durch graphische Interpolation aus Tabellen solcher für variable ϱ und λ bereits gerechneter Koeffizienten zu finden.

$\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}$ stellt die Gesamtstrahlung, $\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} - \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}$ den Überschuß des polarisierten über den unpolarisierten Anteil, jedoch bloß in Relation zum Winkel γ dar, da sich die $\mathfrak{J}$ von den J durch Koeffizienten unterscheiden, die sowohl vom Partikelradius als auch von der Wellenlänge abhängen und deren variabler Teil ϱ^6/λ^4 ist. Für Zwecke der Polarisationskurven genügen jedoch jene relativen Werte $\mathfrak{J}$, da es bloß auf die Größe

$$P = \frac{\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} - \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}}{\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}},$$

also auf den prozentualen Gehalt an polarisiertem Licht ankommt. Den Ausdruck $\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}$ für die gesamte zerstreute Strahlung auf $(\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}})\ 90°$ — die Gesamtstrahlung unter $90°$ — zu beziehen (wie es Mie getan hat), scheint aus bald erklärlichen Gründen zwecklos.

Auf Grund dieser theoretischen Überlegungen ist es möglich, die eingangs gestellten Probleme mathematisch zu erfassen und die für solche Zwecke entwickelten Formeln praktisch auszuwerten:

1. Für die numerische Berechnung der Polarisation nicht bloß in Abhängigkeit vom Winkel γ gegen den einfallenden Strahl bei einer ganz bestimmten Wellenlänge, sondern vor allem in Abhängigkeit von der *Wellenlänge* des auf ein Einzelpartikel einfallenden Lichtes für mehrere Partikelgrößen. (*Dispersion der Polarisation.*)

2. Für die Berechnung der zahlenmäßigen Übersicht der nur noch bis auf einen bei gleicher Beobachtungsweite kon-

stanten Faktor $\left(\frac{4\pi^2}{r}\right)^2$ bestimmten Intensitäten $I_{\mathrm{I,II}} = \frac{\varphi^0}{\lambda^4}\mathfrak{J}_{\mathrm{I,II}}$ des in verschiedenen Richtungen (γ) gegen den einfallenden Strahl seitlich zerstreuten polarisierten Lichtes. Diese Intensitäten I bleiben also nicht mehr auf *eine* Partikelgröße und *eine* Wellenlänge beschränkt, sondern sie sind untereinander vergleichbar und werden, einerseits in ihrem Zusammenhang mit dem Winkel γ gegen die Einfallsrichtung, andererseits bei bestimmten Winkel γ und bei Variation des Drehungswinkels δ um die Visionsrichtung in der Frage nach dem Wesen des *Polychroïsmus* des von *kugelförmigen* Partikeln diffus zerstreuten polarisierten Lichtes Aufklärung schaffen. (Farbenänderung in Abhängigkeit von der Visionsrichtung und in Abhängigkeit von der Schwingungsrichtung der Komponenten des abgebeugten Lichtes.)

§ 5. Numerische Berechnung der Polarisation am Einzelteilchen in Abhängigkeit von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes und vom Partikelradius.

Der langwierige Weg numerischer Berechnung der zu diskutierenden Polarisationsresultate mußte deshalb gewählt werden, weil eine allgemeine Diskussion der Schlußformeln wegen ihres komplizierten Baues in Zylinderfunktionen reellen und komplexen Argumentes voraussichtlich nicht möglich ist. Es wurde daher der Quotient

$$P = \frac{\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} - \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}}{\mathfrak{J}_{\mathrm{I}} + \mathfrak{J}_{\mathrm{II}}}$$

aus den Formeln (7) berechnet und in Prozenten als Funktion des Winkels γ graphisch dargestellt. Diese sogenannten Polarisationskurven gehen von $P = 0$ für $\gamma = 0^0$ aus, steigen zu einem Maximum an und fallen wieder für $\gamma = 180^0$ zu $P = 0$ ab; oder sie sinken zuerst zu einem Minimum, steigen dann zu einem Maximum an und fallen wieder zu $P = 0$ ab. Das Maximum und die positiven Ordinaten bedeuten ein mehr oder minder starkes Überwiegen der Strahlung, deren Schwingungsrichtung normal zur Visionsebene steht, das Minimum und die negativen Ordinaten ein Überwiegen der Strahlung, deren Schwingungsrichtung in der Visionsebene liegt. Den Übergang zwischen positiven und negativen Ordinaten bildet ein neutraler Punkt $P = 0$, in dem die Intensitäten der normal und parallel zur Visionsebene schwingenden Strahlungskompo-

nenten gleich groß sind. Die Form der Kurven ist abhängig von den Koeffizienten a_ν und p_ν, in welche der Radius des Kügelchens ϱ und der komplexe Brechungsexponent (als Funktion der Wellenlänge) eingeht.

Es wurden nun berechnet die Polarisationskurven für eine bestimmte Partikelgröße bei mehreren Wellenlängen (λ) des sichtbaren Spektrums (bei Hg auch noch für ultraviolettes Licht) und für mehrere Partikelgrößen bei monochromatischem einfallenden Licht.

A. Für metallische Kügelchen.

Die in dieser Abhandlung untersuchten Metalle Hg und Au sind darum gewählt, weil sie sich in ihren bisher untersuchten optischen Eigenschaften (z. B. selektive Absorption) sehr verschieden verhalten. Die ebenso wichtige theoretische Behandlung der Polarisation des Ag sei einer zukünftigen Untersuchung vorbehalten.

Um den Einfluß des umgebenden Mediums zu erkennen, wurde Au nicht nur im gasförmigen, sondern auch im flüssigen Medium (H_2O) *untersucht.*[1])

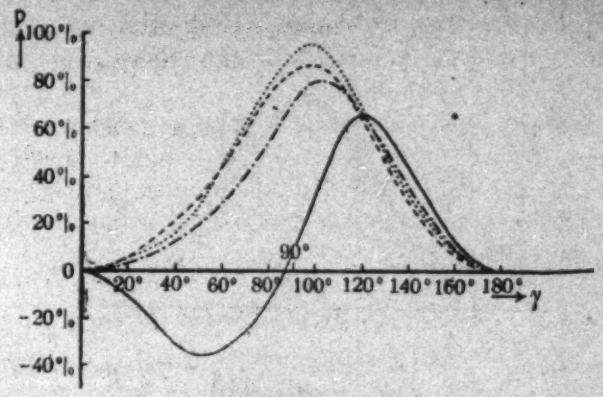
Da, wie sich gezeigt hat, Einheiten der Größenordnung 10^{-7} cm auf die Form der Kurven keinen wesentlichen Einfluß mehr haben, so wurde nur für Partikel gerechnet, deren Durchmesser um mehr als diese Größe auseinander liegen, also für „größere" und „kleinere" Partikel.

a) Dispersion der maximalen Polarisation des seitlich zerstreuten Lichtes.

Eine Dispersion der maximalen Polarisation des seitlich zerstreuten Lichtes (Verschiebung der Lage des Maximums mit der Wellenlänge) bei einfallendem monochromatischen Licht für verschiedene Wellenlängen und eine bestimmte Partikelgröße, oder bei zusammengesetztem, also weißem Licht oder einer Mischfarbe für Partikel verschiedener Größe geht deutlich aus nachfolgenden Polarisationskurven I—VII und Tab. 1 hervor.

1) Die der Berechnung zugrunde gelegten Konstanten waren entnommen: Die komplexen Brechungsexponenten des Goldes: E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. p. 1 u. 432. 1903. — Die komplexen Brechungsexponenten des Quecksilbers: W. Meier, Ann. d. Phys. 31. p. 1033. 1910. — Die Koeffizienten a_1, a_2 und p_1 für Au in H_2O: G. Mie, Ann. d. Phys. (4) 25. p. 420 u. 426. 1908.

I. Hg im Gas ($2\varrho = 16{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm)

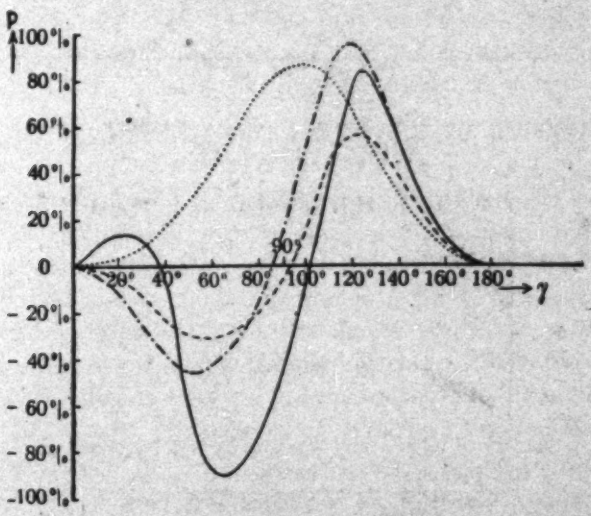


—— $\lambda = 350\,\mu\mu$ – – – $\lambda = 450\,\mu\mu$ –·–·– $\lambda = 530\,\mu\mu$ ····· $\lambda = 650\,\mu\mu$

Fig. 2 (Kurve I).

In diesen Kurven liegen die Maxima bzw. Minima der Polarisation bei bestimmten Partikelgrößen und verschiedenen Wellenlängen des einfallenden Lichtes so, daß die Winkel für das Maximum der Polarisation der senkrecht und in der Visions-

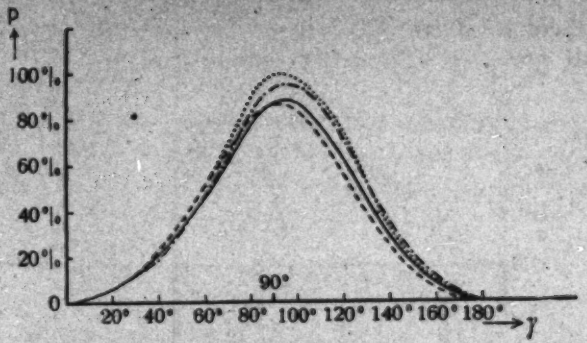
II. Hg im Gas ($2\varrho = 21{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm)



—— $\lambda = 350\,\mu\mu$ – – – $\lambda = 450\,\mu\mu$ –·–·– $\lambda = 530\,\mu\mu$ ····· $\lambda = 650\,\mu\mu$

Fig. 3 (Kurve II).

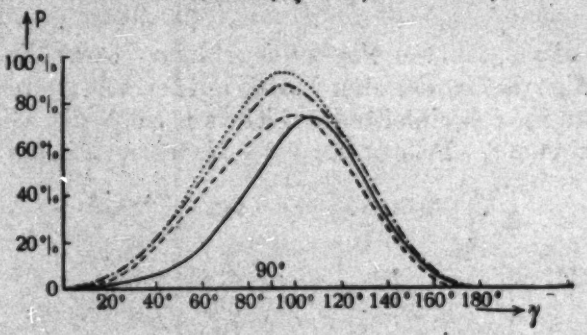
III. Au im Gas ($2\varrho = 16{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm)



—— $\lambda = 500\ \mu\mu$ ----- $\lambda = 550\ \mu\mu$ -·-·- $\lambda = 600\ \mu\mu$ ····· $\lambda = 650\ \mu\mu$

Fig. 4 (Kurve III).

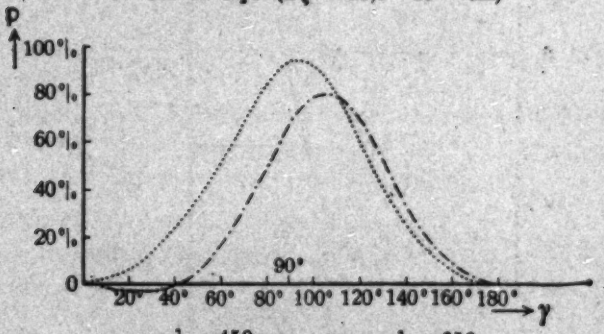
IV. Au im Gas ($2\varrho = 20{,}7 \cdot 10^{-6}$ cm)



—— $\lambda = 500\ \mu\mu$ ----- $\lambda = 550\ \mu\mu$ -·-·- $\lambda = 600\ \mu\mu$ ····· $\lambda = 650\ \mu\mu$

Fig. 5 (Kurve IV).

V. Au in H_2O ($2\varrho = 15{,}1 \cdot 10^{-6}$ cm)

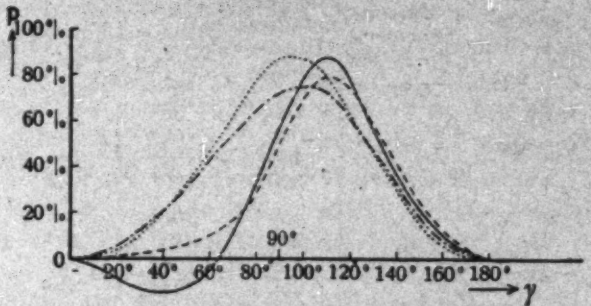


····· -·-·- $\lambda = 450\ \mu\mu$ ····· $\lambda = 650\ \mu\mu$

Fig. 6 (Kurve V).

ebene schwingenden Komponente — $\gamma_{P_{max}}$ bzw. $\gamma_{P_{min}}$ — der dazugehörigen Wellenlänge invers proportional sind und das Intervall von $\gamma = 90°$ bis $\gamma > 90°$ erfüllen.[1])

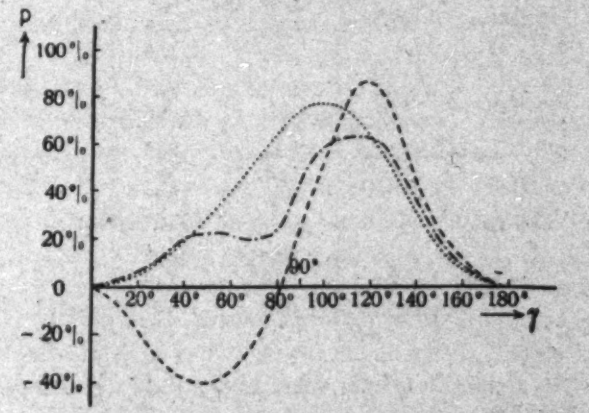
VI. Au in H_2O ($2\varrho = 16{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm)



——— $\lambda = 500\,\mu\mu$ – – – $\lambda = 550\,\mu\mu$ –·–·– $\lambda = 600\,\mu\mu$ ····· $\lambda = 650\,\mu\mu$

Fig. 7 (Kurve VI).

VII. Au in H_2O ($2\varrho = 18{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm)



– – – – $\lambda = 550\,\mu\mu$ –·–·– $\lambda = 600\,\mu\mu$ ····· $\lambda = 650\,\mu\mu$

Fig. 8 (Kurve VII).

Inwiefern der Grad der Dispersion der maximalen Polarisation vom Teilchenmaterial, Kugelradius und umgebenden Medium abhängt, ist unschwer aus den Kurven zu ersehen.

1) Die obere Grenze des Intervalls für den Winkel γ ist vom Partikelradius, vom Kugel- und Umhüllungsmaterial abhängig.

Tabelle 1.

Dispersion der maximalen Polarisation des von kleineren und größeren Metallpartikeln diffus zerstreuten Lichtes.

Material	Umgebendes Medium	Kugeldurchmesser $2\varrho . 10^6$ cm	Wellenlänge des einfallend. Lichtes λ in $\mu\mu$	Winkel der max. Polarisation $\gamma_{P_{max}}$	Winkel der min. Polarisation $\gamma_{P_{min}}$	Partikel-Nr.
Hg	Gas	16,8	650	96°	—	I
			530	102°	—	
			450	102°	—	
			350	120°	52°	
Hg	Gas	21,5	650	100°	—	II
			530	118°	51°	
			450	120°	60°	
			350	125°	66°	
Au	Gas	16,8	650	93°	—	III
			600	94°	—	
			550	95°	—	
			500	96°	—	
Au	Gas	20,7	650	96°	—	IV
			600	98°	—	
			550	102°	—	
			500	110°	—	
Au	H_2O	15,1	650	94°	—	V
			450	106°	ca. 25°	
Au	H_2O	16,8	650	95°	—	VI
			600	98°	—	
			550	109°	—	
			500	112°	—	
Au	H_2O	18,5	650	100°	—	VII
			600	114°	—	
			550	118°	47°	

Es ist darin deutlich erkennbar, daß die Dispersion der maximalen Polarisation bei Au schwach, bei Hg hingegen sehr stark vorhanden ist, ferner daß gröbere Partikel, deren Dimensionen der Lichtwellenlänge näher kommen, der Dispersion der maximalen Polarisation einen weiteren Spielraum offen lassen, als kleinere. Schließlich kennzeichnet sich der Einfluß des umgebenden Mediums darin, daß Teilchen, die in einem optisch dichteren Medium als Gas (z. B. H_2O) eingebettet sind, das Phänomen der Dispersion der maximalen Polarisation in einem höheren Grad zeigen.

Die Gebiete negativer Polarisation, also die P_{min} für die $\mathfrak{J}_{\perp}$-Komponente (das sind P_{max} für die $\mathfrak{J}_{\parallel}$-Komponente), sind im Verlauf der Kurven nicht nur an größere Partikel, sondern auch an kleinere Wellenlängen (ebenfalls in Abhängigkeit vom Material) geknüpft.[1])

Ferner beweisen die Kurven, daß sich bei verschiedener Partikelgröße und einfallendem monochromatischen Licht mit Wachsen der Teilchengröße die Lage des Winkels der maximalen Polarisation für die senkrecht und in der Visionsebene schwingende Komponente $\gamma_{P_{max}}$ bzw. $\gamma_{P_{min}}$ nach der Seite größerer Winkel verschiebt und daß die Maxima bzw. Minima das Intervall von $\gamma = 90^0$ bis $\gamma > 90^0$ erfüllen.[2])

Trägt man nun dem Umstand Rechnung, daß das auf Partikel verschiedener Größe *einfallende Licht zusammengesetzt* ist, und stellt sich die Frage, ob es auch hier eine Dispersion der maximalen Polarisation gäbe, so kann nur unter Berücksichtigung der *seitlichen Ausstrahlung* von Partikel verschiedener Größe und verschiedenen Materials eine entscheidende Antwort gegeben werden. Die strenge Theorie der Beugung des Lichtes an Kugeln dieser Größenordnung hat bereits durch mehrfache experimentelle Prüfung am Einzelteilchen ihre Probe bestanden.[3]) Es ergibt sich nämlich für die in Frage kommenden Materialien ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Größe und Farbe des abgebeugten Lichtes der Partikel und zwar ist mit abnehmender Größe die Farbe nach der Reihe der Spektralfarben (ultrarot → ultraviolett) abgestuft.

Daher wird das Maximum der Polarisation wohl auch von der Partikelgröße abhängen, jedoch in einem ganz anderen Sinne als bei einfallendem monochromatischen Licht. Denn von der Teilchengröße wird in erster Linie die Farbe des seit-

1) Es entspricht dies einer weiteren Vergrößerung der genannten Argumente α und β durch Verkleinerung von λ im Nenner.

2) Wie schon für $\lambda = 550\,\mu\mu$ G. Mie an Au-Kügelchen in H_2O und E. Talbot an Ag-Kügelchen in H_2O gezeigt hat, wie aus den Kurven (VIII) und (IXa u. IXb) hervorgeht. Die Kurve (IXb) stellt die experimentelle Verifikation von (IXa) dar. Die obere Grenze des Intervalls für den Winkel γ ist von der Wellenlänge, vom Kugel- und Umhüllungsmaterial abhängig.

3) F. Ehrenhaft, Phys. Zeitschr. **15**. p. 2. 1914; **16**. p. 2. 1915; G. Laski, Ann. d. Phys. **58**. p. 1. 1917.

lich zerstreuten Lichtes abhängen und diese vorzugsweise den Winkel der maximalen Polarisation bestimmen.

Somit sind für die Polarisation von Partikel, auf welche weißes Licht einfällt, zwei Verschiebungen der maximalen Polarisation zu berücksichtigen, eine kleinere Verschiebung mit wachsender Teilchengröße im Sinne größerwerdender Winkel ($90^0 \rightarrow 120^0$) und eine größere Verschiebung mit wachsender Wellenlänge im Sinne kleinerwerdender Winkel ($120^0 \rightarrow 90^0$) Da nun aber gerade größere Partikel die längeren Wellen zeitlich zerstreuen, so wird: Bei einfallendem weißen Licht das Polarisationsmaximum größerer Teilchen, trotz der kleinen Verschiebung gegen größere Winkel, doch bei kleineren Winkeln liegen, wie es den Polarisationskurven für größere Wellenlängen entspricht und umgekehrt für kleinere Teilchen, die kurze Wellen seitlich zerstreuen, bei größeren Winkeln; denn für die -Lage des Polarisationsmaximums ist die den Partikelgrößen entsprechende Verschiebung gegenüber der den Wellenlängen entsprechenden nur von geringer Bedeutung, solange keine Extreme von Partikeldimensionen dieser Größenordnung vorliegen.

b) Vergleich mit der Erfahrung an wässerigen Metallösungen speziell des Au-Kolloids. (Über die scheinbaren Abweichungen der Lage des Polarisationsmaximums der verschiedenen Mittelwertsbeobachtungen.)

Während, wie wir noch sehen werden, die theoretischen Polarisationsresultate für dielektrische Kügelchen in jeder Hinsicht qualitativ mit den auch untereinander übereinstimmenden Beobachtungen und Versuchsreihen von Arago, Tyndall, Pernter und Ehrenhaft im Einklang stehen, liegen die Verhältnisse beim Metall ganz anders. Die bisherigen experimentellen Ergebnisse decken sich weder untereinander, noch sind sie infolge der mangelhaften Anwendung der Theorie mit dieser in Übereinstimmung gebracht worden.

Daher ist im folgenden auf Grund der Ergebnisse der erweitert angewendeten optischen Theorie, sowie einiger bisher unbeachtet gebliebener wichtiger Begleitumstände der Versuchsbedingungen der betreffenden Autoren eine einheitliche Deutung und zugleich eine Aufklärung der scheinbaren Gegensätze betreffend die Lage des Polarisationsmaximums wässeriger Metallösungen, speziell des Au-Kolloids gegeben.

Erstens repräsentiert die *Art der Herstellung* der verwendeten Suspensionen wegen der Abhängigkeit der maximalen Polarisation von der Teilchengröße einen nicht zu unterschätzenden Faktor. Die eine Gruppe von Autoren, F. Ehrenhaft und E. Müller, wählen die *mechanische*, die andere, Threlfall, Steubing und Talbot, die *chemische* Erzeugung metallischer Suspensionen. Erstere besteht in einer Zerstäubung feiner Metalldrähte nach der Bredigschen Methode[1]) (unter Leitfähigkeitswasser im elektrischen Lichtbogen), letztere in der Einwirkung geeigneter Reduktionsmittel auf Verbindungen der betreffenden Metalle. Mag auch die Erzeugung der Suspension durch Zerstäubung wesentlich schwieriger sein, so gewährt sie aber dafür große Sicherheit für die Homogenität der Suspension, was bei der chemischen Erzeugung nicht gewährleistet wird. Ferner ist die Herstellungsart auf die Größe der erzeugten Partikel und die Reinheit der Lösung von wesentlichem Einfluß. Die mechanische Erzeugung ist in bezug auf Feinheit und Reinheit der Suspension der chemischen, bei der meist größere Partikel in verunreinigter Lösung entstehen, entschieden vorzuziehen, da die Versuchsresultate an mechanisch hergestellten Metallkügelchen, wie wir bald einsehen werden, klarer sein können.

Zweitens ist die Kenntnis der *Natur der auftreffenden Strahlen* (die Zusammensetzung des einfallenden Lichtes) für die Klärung der bestehenden Unstimmigkeiten von prinzipieller Bedeutung und zwar muß wegen der Erscheinung der Dispersion der maximalen Polarisation bekannt sein, ob das einfallende Licht weiß (oder sonst irgendwie zusammengesetzt) oder monochromatisch ist.

Die Messungsresultate F. Ehrenhafts und E. Müllers, die mit mechanisch erzeugten Metallsuspensionen (Au) operiert und mit weißem Licht beleuchtet haben, ergeben, daß für kleine Partikel das Polarisationsmaximum in der Nähe von 120° liegt, während bei Koagulation die Lage dieses Maximums gegen 90° wandert, in voller Übereinstimmung mit der aus der Theorie gefolgerten Gesetzmäßigkeit betreffend die Lage des Polarisationsmaximums von Partikel bestimmter Größe bei einfallendem weißen Licht (in vorigen Abschnitt a).

---

1) G. Bredig, Anorganische Fermente. Leipzig, Verlag W. Engelmann, 1901.

Threlfall hat, ebenfalls bei Beleuchtung mit weißem Licht, unter anderem auch an kolloidalen Au-Lösungen das Polarisationsmaximum stets unter 90° gemessen, ein Ergebnis, das, im Sinne der Theorie gedeutet, darauf zurückzuführen ist, daß er entweder nur größere Partikel untersucht hat oder daß die chemisch erzeugten Lösungen inhomogen waren.

W. Steubing, der bei Beleuchtung mit weißem Licht chemisch hergestellte wässerige Au-Lösungen untersucht und das Polarisationsmaximum ebenfalls bei 90° gefunden hat, gibt selbst zu, daß es sehr schwierig war, Suspensionen mit kleineren Partikeln zu erhalten. Somit wird auch er größere Teilchen, die der Erzeugung zufolge nicht ganz frei von Verunreinigungen[1]) sein konnten, der Untersuchung unterzogen haben, während, wovon noch die Rede sein wird, seine indirekte Messungsmethode vom Standpunkt der Theorie gestattet war.

G. Mie und E. Talbot haben in Unkenntnis der Dispersion der maximalen Polarisation darauf hingedeutet, daß mit wachsender Partikelgröße das Maximum der Polarisation von 90° gegen 120° wandert, eine Tatsache, die aber bloß für monochromatisches Licht gilt und die daher nicht für Versuchsanordnungen mit weißem Licht als Beleuchtungsquelle (wie die von F. Ehrenhaft, E. Müller u. a.) zutreffen kann. Denn läßt man weißes Licht auf die Partikel einfallen und berücksichtigt einerseits die seitliche Ausstrahlung und den noch zu erörternden Polychroismus des polarisierten Lichtes bei verschiedener Visionsrichtung, andererseits die Dispersion der maximalen Polarisation des seitlich zerstreuten Lichtes, so folgt, daß kleinere Partikel, trotzdem die Winkel im allgemeinen gegenüber größeren Partikeln nach kleineren Winkeln verschoben sind, doch wegen der Ausstrahlung kürzerer Wellen ein Polarisationsmaximum bei größeren Winkeln haben, gemäß den Polarisationskurven für kürzere Wellenlängen. Größere Partikel aber, die hauptsächlich lange Wellen diffus zerstreuen, werden ein Polarisationsmaximum bei kleineren Winkeln haben, gemäß den Polarisationskurven für große Wellenlängen, obwohl bei größeren Partikeln die Maxima etwas nach größeren Winkeln verschoben sind. Denn die Verschiebung entsprechend

1) Die einzelnen Teilchen im kolloidalen Zustand der Materie haben eine ausgeprägte Tendenz, an Fremdkörpern fest zu haften.

den Partikelgrößen ist gegenüber der Verschiebung zufolge den Wellenlängen nur wenig bestimmend für die Lage des Polarisationsmaximums des abgebeugten Lichtes bei einfallendem weißen Licht, solange man mit keinen Extremwerten von Partikeldurchmessern dieser Größenordnung zu tun hat.

Es sind also bei Beachtung der die Teilchengröße beeinflussenden Herstellungsweise und der Beleuchtungsart im wesentlichen die scheinbaren Unstimmigkeiten auf Grund der Theorie der Dispersion der maximalen Polarisation und unter Berücksichtigung der seitlichen Ausstrahlung und des Polychroismus des in verschiedenen Visionsrichtungen seitlich ausgestrahlten polarisierten Lichtes aufgeklärt und diesbezügliche vorhandene Experimente und optische Theorie in vollste Übereinstimmung gebracht.

c) Verhalten „unendlich kleiner Teilchen".

Es möge nun unter Beachtung der Dispersion der maximalen Polarisation das Verhalten unendlich kleiner Teilchen erörtert werden. In diesem Fall kommen die erste magnetische ($\mathfrak{p}_1$) und die zweite elektrische Partialschwingung ($\mathfrak{a}_2$), weil von bedeutend niedriger Ordnung, gegenüber der ersten elektrischen ($\mathfrak{a}_1$) nicht mehr in Betracht, so daß man sich in den Formeln (7) bloß auf diese beschränken dürfte. Dann ist

$$\mathfrak{J}_\mathrm{I} = \mathfrak{a}_1^2, \quad \mathfrak{J}_\mathrm{II} = \mathfrak{a}_1 \cos^2\gamma,$$
$$\mathfrak{J}_\mathrm{I} - \mathfrak{J}_\mathrm{II} = \mathfrak{a}_1^2(1 - \cos^2\gamma),$$
$$\mathfrak{J}_\mathrm{I} + \mathfrak{J}_\mathrm{II} = \mathfrak{a}_1^2(1 + \cos^2\gamma),$$
$$P = \frac{\mathfrak{J}_\mathrm{I} - \mathfrak{J}_\mathrm{II}}{\mathfrak{J}_\mathrm{I} + \mathfrak{J}_\mathrm{II}} \cdot \frac{1 - \cos^2\gamma}{1 + \cos^2\gamma},$$

somit ist aber P auch von $\mathfrak{a}_1$ unabhängig, was also die sich zu beiden Seiten von $\gamma = 90^\circ$ ergebende Symmetrie der Polarisationskurve mit einem 100 prozentigen Maximum bei 90° (totale Polarisation) (Fig. 9, Kurve X) für jedes Material in unendlich feiner Verteilung in Aussicht stellt.

Nun ist aber diesem idealen Grenzfall nur äußerst selten reale Bedeutung beizumessen. Denn Materieteilchen, die gerade noch der Beobachtung zugänglich sind, haben, wie aus den Kurven ersichtlich ist, eine *merkliche Dispersion* der maximalen Polarisation; daher kann die Kurve für unendlich kleine

Radien, unabhängig von der Wellenlänge und vom Material, nicht für alle noch beobachtbaren Fälle gültig sein.

X. Partikel beliebigen Materials ($\varrho = 0$)

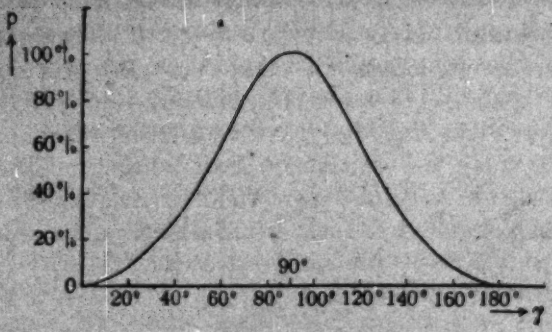


Fig. 9 (Kurve X).

d) Diskussion des Prozentgehaltes an polarisiertem Licht und Vergleich mit der Erfahrung an Lösungen.

Eine wichtige Frage ist die nach dem Prozentgehalt P an polarisiertem Licht und speziell im Maximum der seitlichen Strahlung. Aus den berechneten Kurven ergeben sich folgende Resultate: Für kleinere und größere Au-Kügelchen im gasförmigen Medium ist der Prozentgehalt im Maximum proportional der Wellenlänge λ, daher invers proportional dem dazugehörigen Winkel $\gamma_{P_{max}}$. Anders verhält es sich mit Hg im Gas und Au in H_2O. Hier läßt sich für keine bestimmte Partikelgröße eine Gesetzmäßigkeit für den Prozentgehalt im Maximum ohne weiteres erkennen, ein Umstand, der wahrscheinlich auf das Zusammenwirken verschiedenartiger Einflüsse, wie Materialeigenschaft und umgebendes Medium, zurückzuführen ist. Dagegen ist der Prozentgehalt bei Au in H_2O im allgemeinen so verteilt, daß für Winkel $\gamma < \gamma_{P_{max}}$ der Prozentgehalt P proportional der Wellenlänge λ und für Winkel $\gamma > \gamma_{P_{max}}$ invers proportional dem λ ist.

Inwieweit diese theoretischen Ergebnisse mit den bereits experimentell gefundenen übereinstimmen, kann aus den Arbeiten von F. Ehrenhaft, W. Steubing und E. Müller ersehen werden.

Nachfolgende Tabelle aus F. Ehrenhafts[1]) Polarisationsversuchen enthält Angaben über die Abhängigkeit der Polarisation von der Wellenlänge unter einigen Winkeln gegen den einfallenden Strahl bei kolloidalen Au-Lösungen. Der Ausdruck $100 \sin (\omega_2 - \omega_1)$ ist eine der Polarisation proportionale Größe (unter dem tatsächlich gemessenen Winkel maximaler Polarisation). Es steigt die Polarisation mit der Wellenlänge unter 90° und fällt mit der Wellenlänge unter 120° innerhalb des untersuchten Wellenlängenintervalls.

Abhängigkeit der Polarisation von der Wellenlänge des einfallenden Strahls.

Farbe des Lichtes	Unter 90°	120°	120°
	$100 \sin (\omega_2 - \omega_1)$	$100 \sin (\omega_2 - \omega_1)$	$100 \sin (\omega_2 - \omega_1)$
Rot	48,2	45,1	52,2
Orangegelb	41,2	63,6	63,6
Grün	39,4	82,9	79,9
Grenze zwischen Blau und Violett	33,5	71,7	76,2
Weiß	41,6	55,9	58,8
Sorte	Au 1	Au II	Au III

Bei den Steubingschen[2]) Versuchen fehlen direkte Messungen des Winkels maximaler Polarisation. Er hat aber aus den Ergebnissen der Müllerschen Experimente, daß das unter 90° etwa 90 Proz. polarisierte Licht sein Polarisationsmaximum auch unter 90° haben soll, den Schluß auf die Lage des Polarisationsmaximums unter 90° gezogen, was auch berechtigt ist und mit den Resultaten der optischen Theorie übereinstimmt. Der Schluß vom Prozentgehalt auf den Winkel der maximalen Polarisation ist aber nicht gestattet; denn die theoretischen Polarisationskurven für Au in H_2O zeigen, daß auch bei größeren Winkeln γ von dem abgebeugten Licht ca. 90 Proz. im Maximum polarisiert sein kann und daß auch bei kleineren Winkeln γ ein geringerer Prozentgehalt im Maximum möglich ist. Im allgemeinen ist allerdings der Polarisationsgrad bei jenen Kurven mit einem $\gamma_{P_{max}} > 90°$ kleiner

1) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 112. Abt. IIa, p. 13. März 1903.

2) W. Steubing, Ann. d. Phys. 26. p. 352. 1908.

als bei jenen, wo $\gamma_{P_{max}} = 90^0$ ist, jedoch im Maximum selbst muß das nicht immer der Fall sein.

In Hinsicht auf die eben zitierten graduellen Polarisationsverhältnisse trifft auch die von Müller[1]) erwähnte Gesetzmäßigkeit betreffend den Einfluß der Koagulation auf den wachsenden Prozentgehalt zu und dieses von ihm nach Soret durch die Konzentrationsänderung der Suspension bei der Koagulation nicht erklärbare Phänomen, findet im angedeuteten Sinn seinen Aufschluß: Mit Wachsen der Partikelgröße werden längere Wellen seitlich zerstreut und polarisiert und haben gemäß ihrem Polarisationsmaximum gegen 90° auch einen steigenden Polarisationsgrad.

e) Diskussion der Gesamtstrahlung $G = I_\parallel + I_\perp$.

Aus diesbezüglichen Tabellen Ib, IIb, IIIb, IVb, VIb, VIIb[2]) geht hervor, daß das Polarisationsmaximum P_{max} bei kleineren und größeren Hg-Partikeln und bei kleineren Au-Partikeln im Gas stets im relativen Minimum der seitlichen Gesamtstrahlung liegt; in anderen Fällen muß dies nicht immer ganz zutreffen, weil entweder der Prozentgehalt im Maximum als solcher kein großer ist oder die seitliche Gesamtstrahlung mit γ stets zunimmt.

Die senkrecht und in der Visionsebene schwingenden Komponenten $I_\parallel$ bzw. $I_\perp$ variieren (an und für sich) mit dem Winkel γ gegen den Einfallsstrahl und der Wellenlänge mehr oder weniger und zwar — wie sich aus den Polarisationskurven ergibt — ganz ungleich.

Läßt sich schon aus dieser mit dem Winkel γ variabeln Abhängigkeit der Intensität des normal und in der Visionsebene schwingenden polarisierten Lichtes von der Wellenlänge ein Rückschluß ziehen auf eine Verfärbung eines Kügelchens 1. bei Änderung der Beobachtungsrichtung in der Visionsebene, 2. bei Variation des Drehungswinkels um diese Richtung für den Fall des einfallenden weißen Lichtes? Das ist dann der Fall, wenn die in verschiedenen Richtungen resultierenden zusammengesetzten Farben der beiden Komponenten verschiedenen Ton und verschiedene Sättigung haben. Über diesen Punkt soll aber erst der § 6 Aufschluß geben.

1) E. Müller, Ann. d. Phys. 24. p. 18. 1907.
2) M. A. Schirmann, l. c. im Anhang.

B. Für dielektrische Kügelchen.

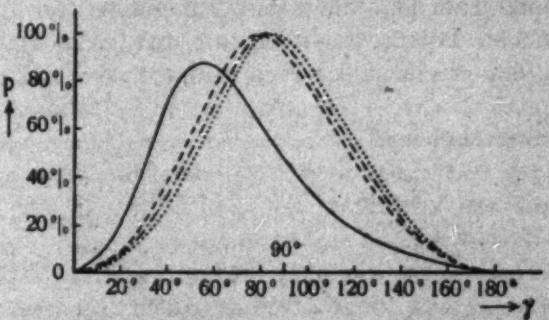
Als typischer Vertreter dielektrischer Kügelchen wurde *Schwefel* gewählt, weil er in der untersuchten Größenordnung als Kügelchen[1]) auftritt. Die sicherlich ebenso interessanten Polarisationsergebnisse an kleinen Wassertröpfchen, die in der kosmischen Physik eine bedeutende Rolle spielen, sollen in Zukunft behandelt werden.

Die unter Berücksichtigung der Wellenlänge des einfallenden Lichtes und der individuellen Größe der im Gas gelagerten Schwefelpartikel ausgeführten Polarisationsberechnungen waren darum komplizierter als bei Metallkügelchen, weil außer den ersten 2 elektrischen und der ersten magnetischen Partialwelle noch die dritte elektrische und zweite magnetische maßgebend sind, so daß die eingangs abgeleiteten Formeln (9) herangezogen werden mußten.

a) Dispersion der maximalen Polarisation und Vergleich mit der Erfahrung an trüben Medien.

Aus nachfolgenden Polarisationskurven XI und XII für ein kleineres und größeres *S*-Kügelchen erhellt deutlich eine Dispersion des maximal polarisierten Lichtes bei einfallendem

XI. S im Gas ($2\varrho = 15{,}7 \cdot 10^{-6}$ cm)



——— $\lambda = 400\,\mu\mu$ – – – – $\lambda = 450\,\mu\mu$ –·–·– $\lambda = 550\,\mu\mu$ ····· $\lambda = 650\,\mu\mu$

Fig. 10 (Kurve X).

Licht verschiedener Wellenlänge für eine bestimmte Teilchengröße und bei einfallendem weißen Licht für verschiedene Partikelgrößen.[2])

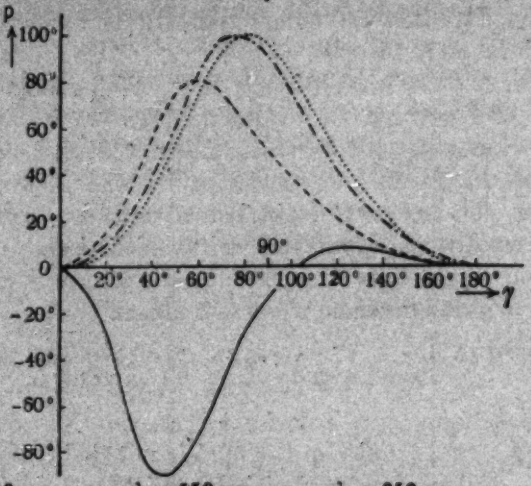
---

1) Durch Verdampfung erzeugt.

2) Das untersuchte Wellenlängenintervall war entsprechend der seitlichen Ausstrahlung für Partikel verschiedener Größe für $2\varrho =$

Bei großen Partikeln und kleiner Wellenlänge überwiegt die negative Polarisation und nur ein kleines Winkelintervall γ zeigt jenseits des sogenannten neutralen Punktes minimale positive Polarisation.

XII. S im Gas ($2\varrho = 23{,}2 \cdot 10^{-6}$ cm)



——— $\lambda = 450\ \mu\mu$ – – – – $\lambda = 550\ \mu\mu$ –·–·– $\lambda = 650\ \mu\mu$ ····· $\lambda = 700\ \mu\mu$

Fig. 11 (Kurve XII).

Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Dispersion der maximalen Polarisation kleinerer und größerer Schwefelkügelchen (entsprechend den Polarisationskurven XI und XII).

Tabelle 2.

Material	Umgebendes Medium	Kugeldurchmesser $2\varrho \cdot 10^6$ cm	Wellenlänge des einfallend. Lichtes λ in $\mu\mu$	Winkel des max. Polarisation $\gamma_{P_{max}}$	Winkel der min. Polarisation $\gamma_{P_{min}}$	Partikel-Nr.
S	Gas	15,7	650	85°	—	X
			550	81°	—	
			450	77°	—	
			400	54°	—	
S	Gas	23,2	700	82°	—	XI
			650	77°	—	
			550	60°	—	
			450	ca. 122°	46°	

$15{,}7 \cdot 10^{-6}$ cm zwischen $\lambda = 650\ \mu\mu$ und $\lambda = 400\ \mu\mu$ für $2\varrho = 23{,}2 \cdot 10^{-6}$ cm zwischen $\lambda = 700\ \mu\mu$ und $\lambda = 400\ \mu\mu$ gewählt, ein Umstand, dem auch bei den Metallen Au und Hg Rechnung getragen war.

In diesen Kurven liegen die Maxima bzw. Minima der Polarisation für dieselbe Partikelgröße bei verschiedenen Wellenlängen des einfallenden Lichtes so, daß die Winkel für das Maximum der Polarisation der senkrecht und in der Visionsebene schwingenden Komponenten $I_{\perp}$ und $I_{\parallel}$ der dazugehörigen Wellenlänge direkt proportional sind und das Intervall zwischen $\gamma = 90^0$ und $\gamma < 90^0$ erfüllen.

Ferner beweisen die Kurven, daß sich bei einfallendem monochromatischen Licht und Partikel verschiedener Größe mit Wachsen der Teilchengröße die Lage des Winkels der maximalen Polarisation für beide Komponenten $\gamma_{P_{max}}$ bzw. $\gamma_{P_{min}}$ nach der Seite kleinerer Winkel verschiebt und daß die Maxima bzw. Minima das Intervall von $\gamma = 90^0$ bis $\gamma < 90^0$ erfüllen.

Das Verschiebungsintervall für den Winkel der maximalen Polarisation ist auch beim Dielektrikum innerhalb der untersuchten Wellenlängen beim kleineren Partikel kleiner als beim größeren.

Das sind Tatsachen, die mit den eingangs zitierten experimentellen Polarisationsresultaten Tyndalls und Pernters in vollster Übereinstimmung stehen. Die Polarisationsuntersuchungen an trüben Medien (suspendierte dielektrische Teilchen) sind schon viel früher und mit größerer Umsicht angestellt worden, als an kolloidalen Metallösungen.

Zuerst hat Tyndall eine Verschiebung der maximalen Polarisation mit wachsender Teilchengröße bei einfallendem weißen Licht feststellen können; später hat dann Pernter eine Abhängigkeit der maximalen Polarisation von den verschiedenen Spektralfarben des einfallenden Lichtes konstatiert. Das Detail ihrer diesbezüglichen Untersuchung ist bereits in dem einleitenden § 2 näher ausgeführt worden.

Da weiter die Farbe des seitlich zerstreuten Lichtes vornehmlich von der Teilchengröße abhängt, so wird der Winkel der maximalen Polarisation in erster Linie durch diese abgebeugte Lichtsorte bestimmt. Nun zerstreuen aber gerade größere Partikel längere Wellen, also wird:

Bei einfallendem weißen Licht das Polarisationsmaximum größerer Teilchen, trotz der kleinen Verschiebung gegen kleinere Winkel, doch bei größeren Winkeln liegen, wie es den Polarisationskurven für größere Wellenlängen entspricht und um-

gekehrt für kleinere Teilchen, die kurze Wellen seitlich zerstreuen, bei kleineren Winkeln, da auch hier die den Wellenlängen entsprechende Verschiebung die Ausschlaggebende ist.

b) Diskussion des Prozentgehaltes P an polarisiertem Licht und der Gesamtstrahlung $G = I_{\parallel} + I_{\perp}$.

Solange das Verhältnis $2\varrho/\lambda$ nicht zu groß wird, ist fast das gesamte zerstreute Licht polarisiert, es schwingt also keine Komponente in der Visionsebene. In den anderen Fällen ist ca. 80—90 Proz. im Maximum polarisiert. Der Grad positiver Polarisation ist im allgemeinen so verteilt, daß für Winkel $\gamma < 80^0$ der Prozentgehalt P invers proportional mit λ ist und für Winkel $\gamma > 80^0$ proportional mit λ; also umgekehrte Verhältnisse als z. B. beim Au in H_2O.

Qualitativ stimmen diese Polarisationsverhältnisse mit der von F. Ehrenhaft[1]) beim Arsensulfit untersuchten Abhängigkeit des Prozentgehaltes an polarisiertem Licht von der Farbe des einfallenden Lichtes.

Die auch im übrigen umgekehrten Verhältnisse beim Dielektrikum offenbaren sich nicht nur in der Dispersion der Polarisation, sondern auch in der Gestalt jener Kurve negativer Polarisation (XII, $2\varrho = 23{,}2 \cdot 10^{-6}$ cm, $\lambda = 450\,\mu\mu$).[2]) Diese augenfällige, wahrscheinlich allgemeine Unterscheidung des elektromagnetischen Charakters des Materials könnte anregen, auch die entgegengesetzten Wirkungen, welche die Lichtkräfte auf Partikel dieser Materialien ausüben mit Hilfe der elektromagnetischen Beugungstheorie berechnen zu wollen. Nun läßt sich aber aus der Debyeschen Beugungstheorie keine sogenannte lichtnegative Bewegung der Schwefelpartikel[3]) berechnen.

Die Lage des Polarisationsmaximums im Minimum der seitlichen Gesamtstrahlung ist für ein kleines Partikel bei großer Wellenlänge erfüllt; im übrigen liegt mit Abnahme von λ das Maximum schon bei größeren Werten der Gesamt-

1) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 112. Abt. IIa. p. 10. März 1903.

2) Die Kurve für $\lambda = 450\,\mu\mu$ in XII hat merkwürdigerweise ein 90prozentiges Maximum negativer Polarisation und einen neutralen Punkt bei 102°.

3) F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. 56. p. 81. 1918.

strahlung, was aus den Strahlungsverhältnissen bei kleineren Winkeln erhellt. Da die Intensitäten beider Komponenten untereinander und mit variablen γ verschieden sind, hat die folgende Frage vollauf Berechtigung:

Sind auch beim Schwefel Verfärbungen im polarisierten Licht bei Variation des Winkels γ gegen die Einfallsrichtung und bei Drehung eines in bestimmter Visionsrichtung justierten Analysators um seine Achse zu erwarten?

Dieses interessante Phänomen wird sich im folgenden § 6 bei einseitiger Beleuchtung mit weißem Licht als eine mit der Kugelgestalt vereinbare Erscheinung ergeben.

§ 6. Numerische Berechnung des Polychroismus des vom selben Einzelteilchen seitlich zerstreuten polarisierten Lichtes.

Auf Grund der in der Theorie für eine bestimmte ausgezeichnete Ebene (Visionsebene) geltenden Polarisationsverhältnisse lassen sich bei einfallendem weißen Licht zwei Arten von Polychroismus des polarisierten Lichtes unterscheiden. Die erste besteht in einer Farbenänderung des seitlich zerstreuten polarisierten Lichtes (I_r-Komponente), sobald der Winkel γ gegen den Einfallsstrahl variiert wird, da die in verschiedenen Richtungen resultierenden Farben des polarisierten Lichtes verschieden sind. (*Polychroismus bei Änderung der Visionsrichtung.*)

Die zweite Art besteht auf Grund der verschiedenen resultierenden Farben der senkrecht und in der Visionsebene schwingenden Komponenten in einer Verfärbung des diffus strahlenden Kügelchens bei Drehung eines in ganz bestimmter Visionsrichtung (γ) justierten Analysators um seine Achse (um den Drehungswinkel δ). (*Polychroismus bei Drehung des Analysators.*)

Um diese Phänomene, die bereits als vereinbar mit der Kugelgestalt in Aussicht gestellt worden sind, aus tabellarischen Aufstellungen von Zahlenreihen leicht ersichtlich zu machen, war die schon im § 4 angedeutete Berechnung der bis auf einen von den hier in Betracht kommenden variablen Größen unabhängigen Faktor bestimmten Intensitäten I bei mehreren

Wellenlängen des sichtbaren Spektrums[1]) und zwar für kleinere und größere Kügelchen metallischen und dielektrischen Materials im Gas (bei Au auch in H_2O) durchgeführt worden. Eine gesonderte Behandlung metallischer und dielektrischer Kügelchen scheint hier zwecklos, da sich bei der Erscheinung des Polychroïsmus diesbezüglich keine prinzipiell qualitativen, sondern nur quantitative Unterschiede geltend machen.

Ein Vergleich der unter bestimmten Winkeln ausgestrahlten Intensitäten I_λ verschiedener Wellenlängen kann über den Farbeneindruck in bestimmter Visionsrichtung gegen den Einfallsstrahl und über die Verfärbung des Kügelchens bei Änderung dieser Beobachtungsrichtung bei einfallendem weißen Licht genau orientieren. (Tab. Ib bis VIIb, Xb, XIb und Kurven *I bis *VII, *X, *XI.[2])

Die Ermittlung der resultierenden Farben geschah unter Berücksichtigung der Helmholtzschen[3]) Mischungsregel für Farben, die in der Spektralreihe weniger voneinander abstehen als Komplementärfarben; die Mischung ergibt dann eine der zwischenliegenden Farben und zieht im allgemeinen desto mehr ins Weiße, je größer der Abstand der gemischten Farben ist, wird dagegen desto gesättigter, je kleiner ihr Abstand ist.

Interessant sind die auf diese Weise erschlossenen Farbenkontraste der senkrecht zur Visionsebene schwingenden Komponente (I_λ) bei Änderung der Visionsrichtung um ca. 100 von kleineren Winkeln γ zu größeren, die in folgenden Tabellen verzeichnet sind.

Aus diesen Angaben erhellt nicht nur die deutliche Abhängigkeit des Polychroïsmus vom Material, sondern auch von der Teilchengröße und dem umgebenden Medium. So zeigt

---

1) Alle aus folgenden Überlegungen gezogenen Schlüsse gehen von der Annahme aus, daß das einfallende Licht tatsächlich als weiß vorausgesetzt sei. Da nun in praxi (meist) mit Bogenlicht operiert wird, so ist es notwendig, zu untersuchen, ob und inwieweit sich das Phänomen des Polychroïsmus ändert, wenn man die verschiedene Intensitätsverteilung in Kohlenbogenspektrum berücksichtigt, wobei sich dann dieselben Untersuchungen auf $A = c_\lambda I$ beziehen, wenn c_λ eine für bestimmte λ-Werte konstante Größe ist, die der Verteilungskurve des Kohlenbogenspektrums entnommen ist. (Snow, Ann. d. Phys. 47. p. 208. 1892.)

2) M. A. Schirmann, l. c. Im Anhang.

3) H. v. Helmholtz, Physiologische Optik, II. Aufl. p. 320.

Tabelle 3.

Farben des seitlich zerstreuten polarisierten Lichtes, wenn im einfallenden weißem Licht die Wellenlängen spektral verteilt sind.

Sorte	Winkel γ		Größe
	40°	140°	
Hg im Gas	orangegelb	grün	größere Partikel (ca. $23 \cdot 10^{-6}$ cm)
Au im Gas	gelb	gelbgrün	
Au in H_2O	orangegelb	gelbgrün	
S im Gas	orangegelb	grün	
Hg im Gas	grün	blau	kleinere Partikel (ca. $16 \cdot 10^{-6}$ cm)
Au im Gas	grünlichgelb	grünlichgelb	
Au in H_2O	gelb	gelbgrün	
S im Gas	blau	violett	

Tabelle 4.

Farben des seitlich zerstreuten polarisierten Lichtes, wenn mit Bogenlicht beleuchtet wird.
(Unter Berücksichtigung des Kohlenbogenspektrums.)

Sorte	Winkel γ		Größe
	40°	140°	
Hg im Gas	rötlichorange	gelbgrün	größere Partikel (ca. $23 \cdot 10^{-6}$ cm)
Au im Gas	orangegelb	gelb	
Au in H_2O	orange	grünlichgelb	
S im Gas	orange	gelbgrün	
Hg im Gas	gelbgrün	blaugrün	kleinere Partikel (ca. $16 \cdot 10^{-6}$ cm)
Au im Gas	gelb	gelb	
Au in H_2O	orangegelb	grünlichgelb	
S im Gas	blaugrün	zyanblau	

Hg im Gas einen ausgesprochenen Polychroïsmus bei Änderung der Visionsrichtung, ob kleinere oder größere Partikel, ein Grad der Abhängigkeit von der Teilchengröße, der schon gelegentlich der Dispersion der maximalen Polarisation Beachtung gefunden hat. Das kleinere Hg-Partikel verändert seine anfänglich grüne Farbe in blau, das größere seine orangegelbe Farbe in gelb bis grün, zeigt also stärkeren Polychroïsmus als das kleinere Partikel. Au im Gas hat, sofern die Kügelchen noch größer sind, einen schwachen Polychroïsmus, der aber immerhin beobachtbar sein müßte, während er an kleineren Kügelchen nicht mehr bemerkt werden kann. Au in H_2O zeigt einen deutlichen Farbenwechsel und zwar die kleineren

gelb-gelbgrün, die größeren orangegelb-gelbgrün.[1]) Größere und kleinere Schwefelkügelchen zeigen die Erscheinung des Polychroïsmus in demselben Ausmaß wie Hg-Partikel.

Was die Intensitätsänderung der I_r-Komponente zwischen kleinen (γ = ca. 40°) und großen Winkeln (γ = ca. 140°) gegen den Einfallsstrahl betrifft, so geschieht sie bei

großen	Hg	Partikeln	im	Gas	im Verhältnis	ca. 1 : 4
„	Au	„	im	Gas	„ „	„ 2 : 3
„	Au	„	in	H_2O	„ „	„ 1 : 3
„	S	„	im	Gas	„ „	„ 1 : 16
kleinen	Hg	„	im	Gas	„ „	„ 1 : 1
„	Au	„	im	Gas	„ „	„ 1 : 1
„	Au	„	in	H_2O	„ „	„ 1 : 3
„	S	„	im	Gas	„ „	„ 1 : 10

alles Daten, die wieder den Zusammenhang mit Material, Teilchengröße und umgebendem Medium deutlich erkennen lassen. Z. B. ändert sich die Intensität der I_r-Komponente bei kleineren und größeren Schwefelpartikeln im Gas mit wachsendem Winkel γ sehr stark, während sich bei kleineren Gold- und Quecksilberpartikeln im Gas gar keine Intensitätsänderung ergibt.

Die Untersuchung über den Polychroïsmus bei Drehung des Analysators wurde bloß in der zum einfallenden Strahl normalen Visionsrichtung ($\gamma = 90°$) angestellt, weil dieser Fall am sichersten vom Experiment beherrscht wird (Dunkelfeldbeleuchtung) und daher zur Überprüfung der theoretischen Resultate dienen kann. Die Tabb. Ib bis VIIb und Xb, XIb und die Kurven *I bis *VII, *X, *XI und **I bis **VII, **X, **XI[2]) geben auch Aufschluß über die verschiedene Farbe der unter verschiedenen festgewählten Winkeln γ resultierenden I_r- bzw. I_u-Komponente. Somit wird ein in einer bestimmten Richtung justierter Analysator beim Drehen um seine Achse in der einen Stellung nur die I_r-Komponente

1) Der Umstand, daß in Bogenlampenspektrum die Intensitäten verschiedener Wellenlängen ungleich verteilt sind, bewirkt nur insofern eine Änderung, als eine kleine Verschiebung gegen größere Wellenlängen eintritt, wie aus Tab. 4 ersichtlich ist.

2) M. A. Schirmann, l. c. im Anhang.

durchlassen, in der um $\delta = 90°$ gedrehten Stellung nur die I_{II}-Komponente und in Zwischenstellungen Bruchteile der beiden Komponenten, die von $\sin^2\delta$ und $\cos^2\delta$ abhängen. Die nebenan gezeichnete Fig. 12 stellt schematisch den Grundriß eines vertikal zur Zeichenebene justierten Analysators (Nicol) mit der Drehungsachse A und den Komponenten $I_1 \cos^2\delta$ und $I_{II} \sin^2\delta$ bei Drehung um den Winkel δ dar. Wie sich die Farben und Intensitäten für verschieden große Kügelchen verschiedenen Materials bei Drehung des speziell unter 90° justierten Analysators ändern, zeigen die Tabb. Ib bis VIIb, XIb, XIIb.[1])

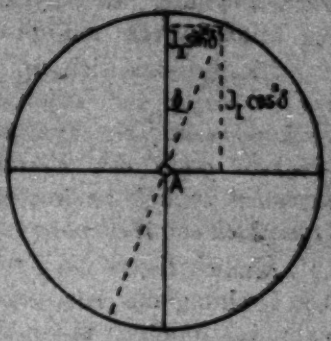


Fig. 12.

Die Intensitätskontraste sind zum Unterschied von den Farbenkontrasten beim Polychroïsmus bei Drehung des Analysators die umgekehrten, als beim Polychroïsmus bei Änderung der Visionsrichtung. Z. B. ändert sich bei großen Schwefelkügelchen im Gas die Intensität bei Drehung um δ nur wenig, während bei kleinen Goldkügelchen im Gas große Unterschiede vorhanden sind, also entgegengesetzte Intensitätsübergänge als beim Polychroïsmus bei Änderung der Visionsrichtung. Diese Verhältnisse finden durch die Dispersion der Polarisation eine einfache Erklärung.

Zusammenfassend lassen sich die Einflüsse auf den Polychroïsmus des polarisierten abgebeugten Lichtes kugelförmiger Materieteilchen von Dimensionen, die mit der Lichtwellenlänge vergleichbar sind, folgendermaßen charakterisieren: Außer der Materialeigenschaft, die z. B. dem Hg und dem S einen stärkeren Polychroïsmus als dem Au zuschreibt, spielt einerseits die Kugelgröße eine Rolle, insofern als größere Partikel die Erscheinung deutlicher hervortreten lassen als kleinere, andererseits das Mittel, in dem die Kügelchen eingebettet sind und zwar so, daß optisch dichtere Medien den Polychroïsmus bestimmter Materieteilchen vergrößern. Ferner sind die zu beobachtenden Farben keine reinen Spektralfarben, sondern

1) M. A. Schirmann, l. c.

Mischfarben der in den betreffenden Richtungen verschieden intensiv gestrahlten Spektralfarben. Die Intensitäten dieser Mischfarben ändern sich — abgesehen vom erheblichen Einfluß des Materials — mehr oder weniger und zwar stets zur Verdeutlichung des polychroitischen Verhaltens mit Wachsen der Teilchengröße und optisch dichterem umgebenden Medium.

Die Art, wie sich der Farbenwechsel beim Polychroismus bei Änderung der Visionsrichtung vollzieht, ist die, daß *bei Drehung einer fixen Analysatorstellung von kleineren zu größeren Winkeln gegen den Einfallsstrahl die Wellenlänge des resultierenden seitlich zerstreuten polarisierten Lichtes von größeren gegen kleinere Wellenlängen rückt.*

Ähnlich liegen die Farbenverhältnisse beim Polychroismus bei Drehung des Analysators, wenn der Analysator in einer ganz bestimmten Visionsrichtung um den Winkel δ von 0^0 gegen 90^0 gedreht wird.

Es ist also der Polochroismus sowohl bei Änderung der Visionsrichtung, als auch bei Drehung des Analysators und einer eventuellen Kombination beider Arten eine mit der Dispersion der Polarisation in engstem Zusammenhang stehende Erscheinung.

§ 7. Neue optische Methoden zur Größenbestimmung submikroskopischer Einzelpartikel von Kugelform aus der Polarisation.

Die Vermehrung der Zahl verschiedener voneinander unabhängiger Verfahren zur Größenbestimmung submikroskopischer Einzelteilchen von Kugelform scheint um so mehr wünschenswert, seitdem die exakte Größe solcher Partikel indirekt zur Messung kleinster Elektrizitätsladungen verwandt wird und somit zur Entscheidung der Frage einer Atomistik der Elektrizität beiträgt, ferner seitdem sie in jüngster Zeit bei der Messung der auf Partikel dieser Größenordnung ausgeübten photophoretischen Kraft eine maßgebende Rolle spielt.

Im folgenden seien nun zwei weitere optische Verfahren zur Größenbestimmung aus der *Polarisation* des seitlich zerstreuten Lichtes im Anschluß an die Miesche Beugungstheorie angegeben.

Das erste beruht, wie in einer 1916 erschienenen Abhandlung „Vorschlag einer optischen Methode zur Größenbestimmung

ultramikroskopischer Teilchen von Kugelform" von F. Tank[1]) auseinandergesetzt wird, auf einer Analyse des von diesen Teilchen seitlich zerstreuten elliptisch polarisierten Lichtes bei einfallendem linear polarisiertem Licht. Es existiert nämlich

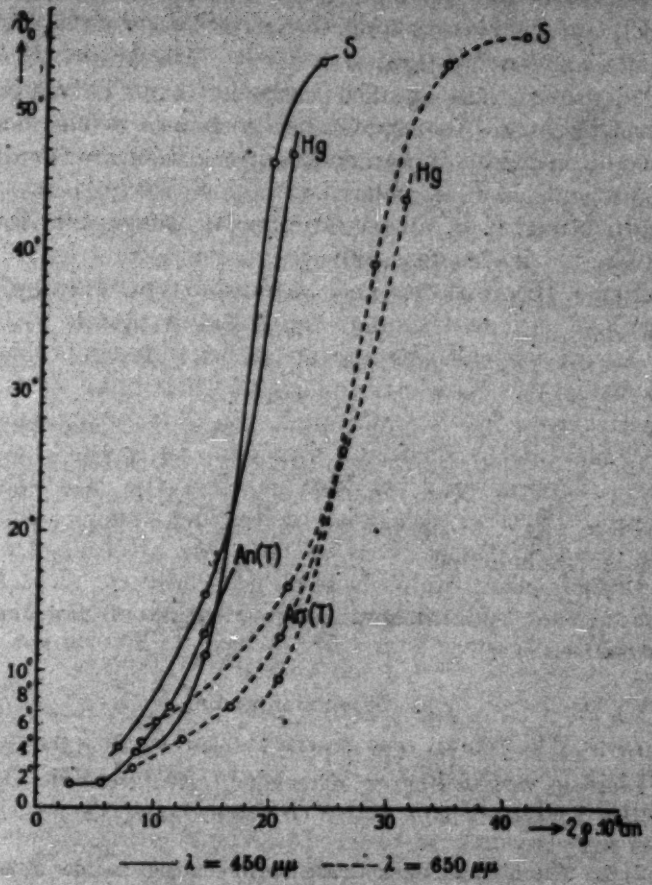


Fig. 18.

ein gegenseitiges Entsprechen der Partikelgröße und jenes Drehungswinkels (ϑ_0), um den man die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes drehen muß, um die z. B. durch ein Kalkspatrhomboeder getrennten und durch ein Ultramikroskop beobachteten Beugungsbilder der Komponenten der von dem Kügelchen zerstreuten seitlichen Strahlung (J_ϑ und J_φ) in gleicher Helligkeit zu sehen.

1) F. Tank, Mitteil. d. Physik. Gesellsch. Zürich Nr. 18. 1916.

In vorstehender Fig. 13 sind diese Zusammenhänge durch Kurven veranschaulicht.

Das zweite Verfahren der Größenbestimmung aus der Polarisation beruht auf einfacheren Polarisationsverhältnissen, nämlich auf der Polarisation des seitlich zerstreuten Lichtes bei einfallendem unpolarisierten Licht. Die Miesche Theorie der Polarisation läßt in allen Richtungen, die in den beiden Symmetrieebenen (Koordinatenebenen) liegen, welche den Einfallsstrahl enthalten, linear polarisiertes Licht erwarten. Der prozentuale Gehalt an polarisiertem Licht $P(\gamma)$ läßt sich in jeder Richtung, z. B. mittels Photopolarimeters, experimentell ermitteln. Die in den früheren Abbildungen (Figg. 2—12) enthaltenen theoretischen Polarisationskurven für Au, Hg und S-Partikeln bei bestimmten Wellenlängen zeigen, daß ihre Maxima für verschiedene Partikelgrößen unter verschiedenen Winkeln liegen. Es besteht somit ein eindeutiger Zusammenhang zwischen *Partikelgröße* und *Polarisationsmaximum* und zwar rückt dieses Maximum von dem Grenzwert unendlich kleiner Teilchenradien bei Metallteilchen von $\gamma = 90°$ stetig gegen $\gamma = 120°$, bei dielektrischen Teilchen von $\gamma = 90°$ stetig gegen $\gamma = 60°$. Daher ist es möglich, eine Größenbestimmung von Einzelteilchen, wahrscheinlich auch allgemein mit Unterscheidung des elektromagnetischen Charakters des Materials vorzunehmen.[1])

§ 8. Zusammenfassung.

In diesem Beitrag zur Optik kleiner mit der Wellenlänge des Lichtes vergleichbarer Kügelchen ist durch die Behandlung des Einzelteilchens dieser Größenordnung als polarisieren-

1) Im Anschluß an diese Größenbestimmungen aus der Polarisation sei noch ein auf der Basis der Polarisation fußender *experimenteller Beweis* für die *Kugelgestalt* kleiner im elektrischen Lichtbogen erzeugter Partikel angeführt. Bei den diesbezüglichen Versuchen (F. Tank, l. c.) wurde in einem Ultrakondensor, wie ihn E. Meyer und W. Gerlach Ann. d. Phys. 45. p. 177. 1914; 47. p. 227. 1915) verwandten, durch ein elektrisches Feld ein im Lichtbogen erzeugtes Teilchen schwebend erhalten, seitlich beleuchtet und senkrecht dazu beobachtet. In zwei Richtungen, in denen nach der Theorie der Polarisation für Kügelchen die Strahlung linear polarisiert sein soll, konnte sie auch tatsächlich durch ein Nicolsches Prisma vollständig ausgelöscht werden. Für andere als kugelförmige Objekte wäre dies im allgemeinen nicht der Fall.

des Objekt eine exakte Methode zur Erfassung des Polarisationsproblems gegeben, um den bei kolloidalen Lösungen resultierenden *Gesamteffekt* in *Einzelwirkungen* aufzulösen. Denn alle bisherigen Polarisationsuntersuchungen, die sich stets nur auf Suspensionen solcher Partikel beziehen, beurteilten bloß einen summarischen Effekt, der von sehr vielen, niemals gleich großen Teilchen herrührt, so daß ihre Resultate nur statistische Mittelwerte von Größen sind, durch die verschiedene sich überlagernde Einzelphänomene beschrieben werden.

Der erste Teil der Polarisationsuntersuchungen am Einzelteilchen hat daher den Zweck, durch erweiterte Anwendung der strengen optischen (elektromagnetischen) Beugungstheorie für kleine Kugeln unter besonderer Berücksichtigung des Kugel- und Umhüllungsmaterials (gasförmig oder flüssig), der Teilchengröße und Wellenlänge der einfallenden Strahlung a) für *Metalle*, b) für *Dielektrika*:

1. Die verschiedene Deutung der bisherigen experimentellen Polarisationsergebnisse an kolloidalen Lösungen unter einen Gesichtspunkt zu bringen,

2. neue Erkenntnisse über Farbenphänomene des von Einzelteilchen zerstreuten, polarisierten Lichtes aus dem Bereich der Theorie zu schöpfen, um in einem folgenden zweiten Teil dieser Arbeit die theoretisch resultierenden Effekte in qualitativer Hinsicht einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Bei der numerischen Berechnung der Polarisation muß der komplexe Brechungsexponent des Kugelmaterials, der Brechungsindex des umgebenden Mediums, der Radius des Kügelchens und die Wellenlänge der einfallenden Strahlung einzeln variiert werden.

Die Betrachtung der Wellenlänge λ des einfallenden Strahls als Veränderliche zeigt, daß die Kügelchen das abgebeugte Licht nicht bloß unter verschiedenen Winkeln (γ) gegen den einfallenden Strahl verschieden stark polarisieren, sondern daß die Lage des Polarisationsmaximums selbst eine Funktion der Wellenlänge ist. (Dispersion der Polarisation.) Der Charakter dieser Funktion wird durch das Teilchenmaterial bestimmt und die diesbezügliche Untersuchung ergibt:

1. Die Polarisationsmaxima bzw. Minima liegen bei bestimmter Partikelgröße und verschiedenen Wellenlängen des Lichtes so, daß die Winkel maximaler Polarisation der senk-

recht und in der Visionsebene schwingenden Komponente $\gamma_{P_{max}}$ bzw. $\gamma_{P_{min}}$ der dazugehörigen Wellenlänge, bei Metallkügelchen invers, bei dielektrischen Kügelchen direkt proportional sind und bei Metallkügelchen das Intervall zwischen $\gamma = 90^0$ und einem bestimmten $\gamma > 90^0$, bei dielektrischen Kügelchen das Intervall zwischen $\gamma = 90^0$ und einem bestimmten $\gamma < 90^0$ erfüllen.

Die Betrachtung des Partikelradius als Veränderliche zeigt bei einfallendem monochromatischen Licht für verschiedenes Material eine Abhängigkeit des Winkels maximaler Polarisation von der Teilchengröße und ergibt:

2. Bei Partikel verschiedener Größe und einfallendem monochromatischen Licht verschiebt sich mit Wachsen der Teilchengröße die Lage des Winkels der maximalen Polarisation für die senkrecht und in der Visionsebene schwingende Komponente $\gamma_{P_{max}}$ bzw. $\gamma_{P_{min}}$ bei Metallkügelchen nach der Seite größerer, bei dielektrischen Kügelchen nach der Seite kleinerer Winkel, wobei die Maxima bzw. Minima bei Metallkügelchen das Intervall zwischen $\gamma = 90^0$ und einem bestimmten $\gamma > 90^0$, bei dielektrischen Kügelchen das Intervall zwischen $\gamma = 90^0$ und einem bestimmten $\gamma < 90^0$ erfüllen.

Durch Kombination der Verschiebung des Maximums der Polarisation einerseits mit variabler Wellenlänge, andererseits mit variablem Partikelradius folgt bei einfallendem weißen Licht unter Berücksichtigung der Farbe der seitlichen Ausstrahlung:

3. Das Polarisationsmaximum größerer Teilchen wird bei einfallendem weißen Licht wegen der seitlichen Ausstrahlung längerer Wellen bei Metallkügelchen — trotz der kleinen Verschiebung gegen größere Winkel — doch bei kleineren Winkeln, bei dielektrischen Kügelchen — trotz der kleinen Verschiebung gegen kleinere Winkel — doch bei größeren Winkeln liegen, wie es den Polarisationskurven für größere Wellenlängen entspricht und umgekehrt für kleinere Teilchen, die kürzere Wellen seitlich zerstreuen; denn für die Lage des Polarisationsmaximums ist die den Partikelgrößen entsprechende Verschiebung gegenüber der den Wellenlängen entsprechenden nur von geringer Bedeutung.

Die Berechnung der senkrecht und in der Visionsebene schwingende Komponenten des seitlich zerstreuten Lichtes

$$I_\perp = \frac{\varrho^6}{\lambda^4}\Im_\perp \quad \text{und} \quad I_\parallel = \frac{\varrho^6}{\lambda^4}\Im_\parallel$$

(die also nicht mehr bloß auf *eine* Wellenlänge und *eine* Partikelgröße beschränkt und deshalb unter den verschiedensten Bedingungen vergleichbar sind) als Funktion des Winkels γ gegen den einfallenden Strahl für bestimmte Partikelgrößen und verschiedene Wellenlängen gestattet einen Rückschluß zu ziehen:

a) Auf die Farbe der senkrecht zur Visionsebene schwingenden Komponente unter verschiedenen Winkeln gegen den Einfallsstrahl.

b) Auf die resultierende Farbe der von einem in bestimmter Visionsrichtung (γ) justierten Analysator durchgelassenen Bruchteile der $I_\perp$- und $I_\parallel$-Komponente bei Drehung um seine Achse (Drehungswinkel δ).

4. In beiden Fällen ergibt sich mit Wachsen des Winkels γ (bzw. δ) ein allmählicher Übergang von längeren Wellen schwächerer (stärkerer) Intensität zu kürzeren Wellen stärkerer (schwächerer) Intensität, wobei die ausgesandten Farben keine reine Spektralfarben, sondern Mischfarben der in diesen Richtungen ausgestrahlten Spektralfarben sind.

5. Unter Polychroismus bei Änderung der Visionsrichtung soll der allmähliche Übergang der senkrecht zur Visionsebene schwingenden Komponente des seitlich zerstreuten Lichtes von längeren Wellen schwächerer Intensität zu kürzeren Wellen stärkerer Intensität bei Variation der Visionsrichtung von $\gamma = 0^0$ aus gegen den Einfallsstrahl verstanden werden.

6. Unter Polychroismus bei Drehung des Analysators soll der Farbenwechsel von längeren Wellen stärkerer Intensität zu kürzeren Wellen schwächerer Intensität bei Drehung eines in bestimmter Visionsrichtung justierten Analysators von $\delta = 0^0$ aus auf Grund der verschiedenen resultierenden Farben der senkrecht und in der Visionsebene schwingenden Komponenten des seitlich zerstreuten Lichtes verstanden werden.

Die Untersuchung hat ergeben, daß der *Polychroismus des zerstreuten polarisierten Lichtes eine Erscheinung ist, die mit der Kugelgestalt des polarisierenden Teilchens vereinbar ist und auf die Dispersion des abgebeugten polarisierten Lichtes zurückgeführt werden kann.*

7. Die aus den erweiterten Polarisationsformeln errechneten theoretischen Polarisationsresultate für das Dielektrikum stimmen in jeder Hinsicht qualitativ mit den Polarisationsbeobachtungen an trüben Medien von Arago, Tyndall, Pernter und Ehrenhaft überein.

Arago, der die Polarisation des Himmelslichtes entdeckt hat, konnte schon bei seinen ersten Beobachtungen außer einem Gebiet positiver Polarisation auch ein solches negativer Polarisation und einen sogenannten neutralen Punkt (Pol = 0) finden. (In der Theorie: Gebiete negativer Polarisation und neutralen Punkt bei Dielektricis.)

Tyndall hat auf Grund einer Reihe von Versuchen an trüben Medien nachgewiesen, daß die Maxima der Polarisation der einzelnen Spektralfarben von der Teilchengröße abhängen dürften, indem er bei größeren suspendierten Teilchen eine Verschiebung der Maxima von 90° gegen die Lichtquelle konstatierte. (In der Theorie: Verschiebung des Polarisationsmaximums dielektrischer Teilchen bei monochromatischen Licht mit Wachsen der Teilchengröße nach kleineren Winkeln gegen den Einfallsstrahl.)

Pernter hat bei stark konzentrierten Mastixsuspensionen festgestellt, daß das Maximum der Polarisation für rotes Licht noch bei 90°, für grünes und violettes Licht jedoch um 7° davon entfernt war. (In der Theorie: Dispersion der maximalen Polarisation.)

Ehrenhaft hat durch Untersuchungen am Arsensulfit den Prozentgehalt an polarisiertem Licht in Abhängigkeit von der Farbe des einfallenden Lichtes gefunden. (In der Theorie: Ähnlicher Zusammenhang des Polarisationsgrades mit der Wellenlänge des einfallenden Lichtes bei Dielektricis.)

8. Die Unstimmigkeiten betreffend die Lage des Polarisationsmaximums (90° oder 120° gegen die Richtung der Einfallsstrahlen) bzw. die Verschiebung dieses Maximums mit Wachsen der Partikelgröße (von 90° gegen 120° oder von 120° gegen 90°) in wässerigen Metallösungen (speziell der Au-Lösungen) sind unter Berücksichtigung der Partikeldimension und der Zusammensetzung des einfallenden Lichtes auf Grund der Theorie der Dispersion (und des Polychroismus) des seitlich zerstreuten polarisierten Lichtes vollständig geklärt.

Denn die Versuchsbedingungen der einzelnen Autoren (Threlfall, Ehrenhaft, Müller und Steubing), welche kolloidale Metallösungen untersucht haben, waren sowohl in bezug auf Herstellungsart der Suspension als auch Beleuchtungsart verschiedene. Die mechanische (Zerstäubung feiner Metalldrähte im elektrischen Lichtbogen) bzw. chemische (Einwirkung geeigneter Reduktionsmittel auf Verbindungen der betreffenden Metalle) Erzeugung der kolloidalen Lösung hat einen Einfluß auf die Partikelgröße, die Beleuchtungsart auf die Zusammensetzung des einfallenden Lichtes (monochromatisch oder weiß bzw. eine Mischfarbe). Diese beiden wichtigen Umstände der Versuchsbedingungen genannter Autoren klären auf Grund der in vorliegender Abhandlung entwickelten theoretischen Ergebnisse die bisherigen Unstimmigkeiten vollständig.

9. Es wird eine neue optische Methode zur Größenbestimmung submikroskopischer Einzelpartikel von Kugelform aus der Polarisation vorgeschlagen.

§ 9. **Tabelle des Koeffizienten a_1 und b_1 von Au im Gas.**

λ in $\mu\mu$	a_1	a_2	b_1	$2\varrho \cdot 10^6$ cm
500	0,055 − 0,460 i	0,124 − 0,134 i	0,100 + 0,062 i	20,7
550	0,090 − 0,800 i	0,178 − 0,078 i	0,150 + 0,047 i	
600	0,307 − 0,947 i	0,153 − 0,033 i	0,133 + 0,029 i	
650	0,575 − 0,997 i	0,165 − 0,009 i	0,158 + 0,027 i	
500	0,106 − 0,740 i	0,108 − 0,074 i	0,093 + 0,055 i	16,8
550	0,285 − 1,050 i	0,120 − 0,034 i	0,135 + 0,056 i	
600	0,620 − 0,895 i	0,098 − 0,020 i	0,118 + 0,023 i	
650	0,890 − 1,035 i	0,055 − 0,004 i	0,146 + 0,021 i	

Wien, I. Phys. Inst. d. Universität.

(Eingegangen 30. Januar 1919.)

2. *Zur Theorie der Turbulenz;* *von Ludwig Hopf.*

§ 1. Gedankengang.

Der bei jeder Art von Flüssigkeitsströmung beobachtete Übergang aus dem laminaren in den turbulenten Zustand, wenn gewisse Mindestwerte der Abmessungen oder der Geschwindigkeit überschritten werden, ist noch immer nicht theoretisch geklärt. Osborne Reynolds[1]) hat experimentell gezeigt, was auch aus Dimensionsbetrachtungen folgt, daß es hierbei nur auf die „Reynoldssche Zahl" R ankommt, welche aus der Dichte ϱ, dem Reibungskoeffizienten μ der Flüssigkeit, der Geschwindigkeit u und einer Längenabmessung l der Strömung gebildet wird durch die Beziehung

$$R = \frac{\varrho U l}{\mu}. \tag{1}$$

Unterhalb einer kritischen Zahl R_k bildet sich eine laminäre Strömung aus, die vollständig durch die innere Reibung geregelt wird und in den gewöhnlichen Fällen der mathematischen Analyse leicht zugänglich ist; oberhalb R_k tritt die turbulente Strömung ein, deren Gesetzmäßigkeiten weder physikalisch noch mathematisch erfaßt sind. Der plötzliche Übergang bei der kritischen Reynoldsschen Zahl hat zu der Auffassung geführt, daß die laminare Strömung für alle kleineren Werte von R stabil, für alle größeren instabil sei; doch ist es noch nicht gelungen, diese Auffassung aus der Theorie der reibenden Flüssigkeiten zu beweisen.

In einer früheren Arbeit habe ich[2]) im Anschluß an Sommerfeld[3]) die *Methode der kleinen Schwingungen* für dieses Problem durchgeführt, gelangte aber nicht zu dem

1) O. Reynolds, Scientific papers II, p. 51, 153 u. 524.

2) L. Hopf, Ann. d. Phys. 44. p. 1. 1914.

3) A. Sommerfeld, Atti del IV. congresso intern. dei Matematici 1908.

gesuchten Ergebnis, sondern kam auf absolute Stabilität der laminaren Bewegung bei jeder Reynoldsschen Zahl.[1]) Dabei war, wie bei den meisten neueren Arbeiten über das Turbulenzproblem, als Grundströmung die Strömung zwischen einer ruhenden und einer bewegten Wand angenommen, bei welcher die Geschwindigkeitsverteilung normal zur Strömungsrichtung ein lineares Gesetz befolgt. Die folgende Arbeit soll eine Möglichkeit zeigen, dieses im Hinblick auf die Erfahrung sehr unbefriedigende Ergebnis durch weitere Fassung der möglichen Störungen zu überholen; ich muß mich daher hier sehr eng an die frühere Arbeit anschließen und werde mich in allen physikalischen und mathematischen Einzelheiten, die dort besprochen sind, sehr kurz fassen.

Das Hauptergebnis, an welches hier logisch angeknüpft werden soll, ist die dort gegebene Beschreibung des Stromlinienverlaufs. Aus einem System von Schwingungen der ruhenden Flüssigkeit, welches aus einer Grundschwingung der ganzen Strömung und unendlich vielen Oberschwingungen der unterteilten Strömung besteht, wird mit wachsender Reynoldsscher Zahl schließlich ein System, bei welchem die einzelnen — verschieden stark gedämpften, in der Phase voneinander unabhängigen — Partialschwingungen sich mehr und mehr auf einzelne Strömungsschichten konzentrieren. Hierbei wird das *Verhalten reibungsloser Flüssigkeiten so angenähert*, daß das Strömungsbild für $R = \infty$ genau mit dem Strömungsbild für $\mu = 0$ übereinstimmt. Dies ist nicht etwa selbstverständlich; denn die Strömung einer reibenden Flüssigkeit unterscheidet sich von der Strömung einer reibungslosen Flüssigkeit grundsätzlich durch das Verhalten an festen Wänden, an welchen bei Berücksichtigung der Reibung kein Gleiten stattfinden darf. Der Einfluß dieser beschränkenden Bedingung konzentriert sich aber, wie die Rechnung zeigt, mit wachsendem R mehr und mehr in die unmittelbare Nähe der Wand. Von der Dämpfung der Schwingungen gilt nicht dasselbe wie von den Stromlinien, die Dämpfung wird mit wachsendem R nicht geringer, sondern wächst an. Die Schwingungen der reibungslosen Flüssigkeit sind dabei in dem behandelten Fall ganz indifferent, zeigen keine Tendenz zum Anwachsen.

1) Dasselbe Ergebnis bei R. von Mises, Jahresberichte der deutschen Mathematikervereinigung 20. Heft 10.

Dieses Verhalten legt die Ansicht nahe, daß keine Instabilität einer reibenden Strömung bei großem R zu erwarten sein kann, wenn die reibungslose Strömung keine Neigung zur Instabilität zeigt, daß aber eine solche Neigung, wenn vorhanden, wohl imstande sein kann, der Dämpfung durch die Reibung entgegen zu arbeiten, da die Stromlinien der Störung in der reibenden Flüssigkeit dieselbe Gestalt zeigen wie in der reibungslosen. Nun gibt es aber nach den Untersuchungen von Lord Rayleigh[1]) tatsächlich derartige Instabilitätserscheinungen in der Theorie der reibungslosen Flüssigkeiten. Einesteils gibt es Hauptströmungen, welche Instabilität zeigen; doch gehören dazu alle diejenigen nicht, bei welchen d^2U/dy^2 (U Hauptgeschwindigkeit, y Abmessung normal zur Hauptströmungsrichtung) sein Vorzeichen nicht wechselt. Deshalb sieht es zunächst nicht so aus, als ob diese Instabilitätserscheinungen mit dem Turbulenzproblem etwas zu tun hätten; man könnte sich höchstens auf den Standpunkt stellen, daß solche instabile Strömungen endliche Abweichungen von den normalen laminaren Strömungen darstellen, und so eine Brücke finden zu den für einzelne Fälle durchgeführten Berechnungen von Noether.[2])

Andernteils zeigen aber die reibungslosen Flüssigkeiten bei jeder beliebigen Hauptströmung Instabilität, wenn *gewisse Grenzbedingungen* erfüllt sein sollen, und von hier scheint mir ein gangbarer Weg zum Turbulenzproblem auszugehen. Bei der früheren Untersuchung war es wesentlich, daß die Störung an den Wänden verschwinden mußte, daß sie also dieselben Grenzbedingungen erfüllen mußte wie die Hauptströmung. Darin liegt meines Erachtens eine Beschränkung; wohl kann man sich denken, daß eine im Innern der Flüssigkeit entstehende Störung an den Wänden ihre Grenze findet, aber auf der andern Seite werden gerade *an den Wänden Störungen entstehen*. Wenn die Wand erschüttert wird, wird die Störung gerade an der Wand am größten sein; man kann bei Betrachtung einer derartigen Störung ohne weiteres unendlich kleine Bewegungen der Wand zulassen und den ersten Augenblick der Störung, ihre Neigung zum Abnehmen oder Anwachsen verfolgen, wobei

1) Lord Rayleigh, Scientific papers 1. p. 474; 3. p. 575 u. 594; 4. p. 203.

2) F. Noether, Jahresberichte der deutschen Math.-Ver. 23. p. 138. 1914 u. Nachrichten der Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1917.

immer noch nicht die Störung an der Wand verschwinden muß. Alle Erscheinungen bei reibenden Flüssigkeiten werden ja wesentlich durch das Verhalten in den unmittelbar an der Wand befindlichen Schichten bestimmt. Auch die Beschaffenheit der Wand hat erfahrungsgemäß einen großen Einfluß auf die turbulente Strömung, sowohl auf die Art, wie sie sich ausbildet, als auch auf die kritische Reynoldssche Zahl. Wände von verschiedener „Rauhigkeit" begünstigen in verschiedener Weise die Ausbildung von Störungen am Rande und zeigen auch verschiedene kritische Zahlen und verschiedene Widerstandskoeffizienten der turbulenten Strömung. All dies legt es nahe, den festen Wänden auch bei der Entstehung der Turbulenz eine größere Rolle zuzuweisen, als es im früheren Ansatz geschehen ist, und insbesondere die von der Wand ausgehenden Störungen zu untersuchen.

Nun ist es aber nicht eindeutig, in welcher Weise eine solche Störung anzusetzen ist, welche Grenzbedingungen also an den festen Wänden vorzuschreiben sind. Bei einer Wanderschütterung oder einer starken Störung der äußersten Schicht durch Rauhigkeit oder Veränderung der Wandbeschaffenheit wird es auf die Wandbeschaffenheit sehr ankommen, so daß eine die Wand beschreibende Konstante in die Rechnung einginge. In dieser Gestalt ist das Problem nicht angreifbar. Wir können aber den früher diskutierten Fall als einen Grenzfall ansehen und dazu den entgegengesetzten Fall konstruieren. Früher hatten wir eine Wand, welche jeder Störung unendlichen Widerstand bot; an der Wand mußte die Störung Null sein. Der entgegengesetzte *Grenzfall* wäre eine Wand, die der Störung gar nicht widersteht, also eine Art *freier Oberfläche*; an einer solchen Wand ist die Störung nicht Null, der von der Störung erzeugte *Druck verschwindet* aber. Diese Grenzbedingung führt in der Tat bei reibungslosen Flüssigkeiten zur Instabilität; es ist daher zu erwarten, daß sie auch bei reibenden Flüssigkeiten mit großem R eine solche Instabilität zeigt, während das Verhalten bei kleinem R ein ganz anderes sein muß. Die Durchführung ergibt wirklich eine kritische Reynoldssche Zahl, und zwar eine kleinere als beobachtet wurde. Dies entspricht durchaus dem Charakter des Ansatzes, der einen Grenzfall der Wirklichkeit darstellen soll. Der frühere Grenzfall ergab zu große Stabilität ($R_k = \infty$), die

folgende Diskussion des anderen Grenzfalles zu kleine Stabilität ($R_k = 11$). Zwischen beiden liegt die Wirklichkeit, welche nur durch einen weiteren Parameter vollständig charakterisiert werden kann. Gewöhnlich wird $R_k = 1000$ beobachtet; aber Ekman[1]) hat gezeigt, daß man bei vorsichtigem Experimentieren zu weit höheren Werten gelangen kann. Ruckes[2]) hat in Metallröhren $R_k \sim 400$ gefunden. Der Zusammenschluß der beiden Grenzfälle in einer Grenzbedingung mit einer Materialkonstante könnte erst versucht werden, wenn das Dimensionsgesetz bekannt wäre, welches den Einfluß der Wandbeschaffenheit beherrscht.

§ 2. Mathematische Formulierung.

Die Hauptströmung, deren Stabilität wir untersuchen wollen, sei wieder die einfachste: nämlich die Strömung zwischen 2 Platten im Abstand h voneinander, deren eine mit der Geschwindigkeit U längs der x-Achse bewegt wird; die Geschwindigkeitsverteilung verläuft nach dem Gesetz Uy/h (Fig. 1).

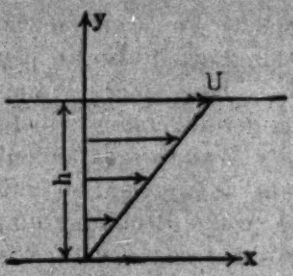


Fig. 1.

Auf diese Strömung überlagere sich eine Störung mit den Geschwindigkeitskomponenten u und v längs der x- und y-Achse. Wir führen für x, y und die Zeit t dimensionslose Größen ein durch die Beziehungen

$$\xi = \frac{x}{h}, \quad \eta = \frac{y}{h}, \quad \tau = \frac{U}{h} t. \tag{2}$$

Die Abhängigkeit der Störung von der x-Richtung und von der Zeit sei dargestellt durch den Faktor $e^{i(\beta\tau - a\tau)}$. Die räumliche Frequenz a wird dabei als reelle, bekannte Größe betrachtet; β ist die Unbekannte, welche aus der Differentialgleichung und den Grenzbedingungen folgt, und welche den zeitlichen Verlauf bestimmt. Die Kontinuitätsgleichung führt dann zu dem Ansatz

$$u = \frac{1}{h} \frac{df}{d\eta} e^{i(\beta\tau - a\tau)}, \quad v = \frac{ia}{h} f e^{i(\beta\tau - a\tau)}. \tag{3}$$

1) V. W. Ekman, Arkiv för matematik, astronomi och fysik 6. Nr. 12.

2) W. Ruckes, Ann. d. Phys. 25. p. 983. 1908.

Die Funktion f wird aus der Differentialgleichung bestimmt; die Grenzbedingungen lassen eine Lösung nur bei bestimmten Werten von β zu, welche Wurzeln einer transzendenten Gleichung sind.

Zunächst behandeln wir den Fall einer *reibungslosen Flüssigkeit*: Die hydrodynamischen Differentialgleichungen ergeben bei Elimination des Druckes

$$(4) \qquad (\beta - \alpha\eta)\left(\frac{d^2 f}{d\eta^2} - \alpha^2 f\right) = 0.$$

Die erste Klammer führt auf die Lösungen $\beta = \alpha\eta$, d. h. auf Schwingungen, die auf eine unendlich schmale Schicht η konzentriert sind. Auf die Rolle, die diese Schwingungen in der früheren Arbeit spielten, wurde in der Einleitung schon hingewiesen. Die Lösung der 2. Klammer lautet:

$$(5) \qquad f = A\,\mathfrak{Sin}\,\alpha\eta + B\,\mathfrak{Cof}\,\alpha\eta.$$

Nun soll der Druck an den beiden Berandungen $\eta = 0$ und $\eta = 1$ verschwinden. Der Druck sei in der Form angesetzt:

$$p = b\,e^{i(\beta x - \alpha t)}.$$

Dann hängt b mit f zusammen durch die Beziehung:

$$(6) \qquad b = \frac{\varrho U}{\alpha h}\left\{(\beta - \alpha\eta)\frac{df}{d\eta} + \alpha f\right\}.$$

Die Grenzbedingungen führen zu den Gleichungen:

$$(7) \qquad \begin{cases} A\beta + B = 0 \\ \text{und} \\ A\{(\beta-\alpha)\,\mathfrak{Cof}\,\alpha + \mathfrak{Sin}\,\alpha\} + B\{(\beta-\alpha)\,\mathfrak{Sin}\,\alpha + \mathfrak{Cof}\,\alpha\} = 0. \end{cases}$$

Diese Gleichungen sind nur verträglich, wenn

$$\beta^2 - \alpha\beta + \alpha\,\mathfrak{Cotg}\,\alpha - 1 = 0$$

$$(8) \qquad \beta = \frac{\alpha}{2} \pm \sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{4} - \alpha\,\mathfrak{Cotg}\,\alpha}.$$

Ist α groß, also die Wellenlänge der Störung klein, so ist β rein reell (Fig. 2), die Störung verhält sich indifferent; ist aber $\alpha < 2{,}4$, so ist der Radikant der Wurzel negativ, β komplex; dies bedeutet eine mit der Zeit abnehmende und eine anwachsende Schwingung, also ist die *Hauptströmung instabil gegen jede Störung, die zu einem $\alpha < 2{,}4$ gehört.*

Bemerkenswert ist, daß β gar nicht mehr von U abhängt; aus der Differentialgleichung und aus den Grenzbedingungen hat sich U weggehoben. Für $U = 0$ wird zwar das logarithmische Dekrement der Schwingung Null, da es proportional βU ist; trotzdem ist der Übergang von der erhaltenen Lösung zum Fall der ruhenden Flüssigkeit sinnlos. Man kann sich leicht überzeugen, daß die Differentialgleichung zwar dieselbe bleibt, aber der Druck nur durch das Glied $\beta\, d\bar{f}/d\eta$ gegeben ist, und das ganze Problem für diesen Fall nur die Lösungen $\beta = a\eta$ hat. Bei reibungslosen Flüssigkeiten besteht also ein

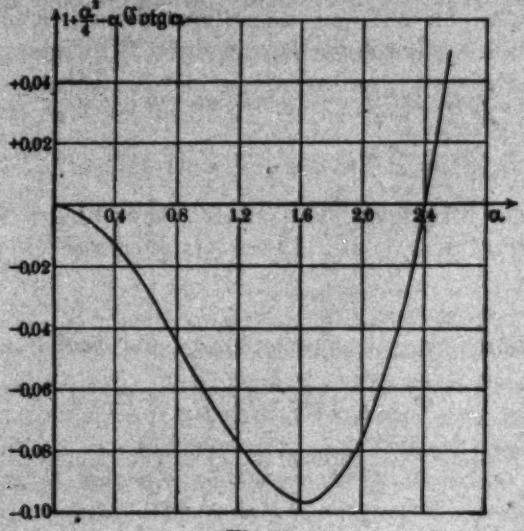


Fig. 2.

Sprung zwischen dem Fall der Ruhe und dem Fall endlicher Bewegung. Nun entspricht jede Bewegung reibungsloser Flüssigkeiten einer unendlich großen Reynoldsschen Zahl; jede endliche Reynoldssche Zahl gehört zum Falle $U = 0$, bei welchem die Instabilität nicht mehr vorhanden ist. Man kann also vielleicht sagen, daß auch die reibungslosen Flüssigkeiten eine gewisse kritische Zahl aufweisen, aber in der Form $0/0$, die erst durch die Theorie der reibenden Flüssigkeiten ausgerechnet werden kann.

Der Sprung bei $U = 0$ existiert in der Theorie der reibenden Flüssigkeiten in der Tat nicht; sowohl Differentialgleichung wie Grenzbedingungen hängen von R so ab, daß sie den Fall

der Ruhe in stetiger Weise mit umfassen. Das ganze System von Schwingungen wandelt sich aus seiner Form bei ruhender Flüssigkeit mit wachsendem R nach und nach zu der Form, welche der reibungslosen Flüssigkeit entspricht.

Für reibende Flüssigkeiten sind die Differentialgleichungen zu erfüllen:

$$(9)\qquad \begin{cases} \frac{d^2 f}{d\eta^2} - \alpha^2 f = \varphi \\ \frac{d^2\varphi}{d\eta^2} - \alpha^2\varphi = iR(\beta - \alpha\eta)\varphi \end{cases}.$$

Der Normaldruck auf die Wand erscheint in der Form

$$-p_n = p - 2\mu\frac{\partial v}{\partial y} = b_n \cdot e^{i(\beta x - \alpha t)}.$$

Aus den hydrodynamischen Differentialgleichungen folgt

$$\frac{i\alpha}{\varrho h}b = \frac{i\beta}{h}\frac{U}{h}\frac{df}{d\eta} - U\frac{i\alpha\eta}{h^2}\frac{df}{d\eta} + \frac{i\alpha}{h}\frac{U}{h}f - \frac{\mu}{\varrho h^3}\left(\frac{d^2}{d\eta^2} - \alpha^2\right)\frac{df}{d\eta}$$

und daraus, wenn man noch die Beziehung (9) benutzt:

$$(10)\qquad -\frac{\alpha h^2}{\mu}b_n = R(\beta - \alpha\eta)\frac{df}{d\eta} + \alpha Rf + i\frac{d\varphi}{d\eta} - 2i\alpha^2\frac{df}{d\eta}.$$

Dieser Ausdruck soll für $\eta = 0$ und $\eta = 1$ verschwinden; damit ist aber das Problem noch nicht vollständig bestimmt; bei reibenden Flüssigkeiten sind ja 2 Grenzbedingungen an jeder Wand zu erfüllen. Die andere Grenzbedingung behalten wir der Einfachheit halber bei wie früher; wir fordern, daß an der Wand kein Gleiten stattfindet, also $df/d\eta = 0$ ist. Dann bleiben also an den beiden Wänden $\eta = 0$ und $\eta = 1$ die Grenzbedingungen zu erfüllen.

$$(11)\qquad \begin{cases} \frac{df}{d\eta} = 0 \\ \text{und} \\ F \equiv f + \frac{i}{\alpha R}\frac{d\varphi}{d\eta} = 0. \end{cases}$$

Es empfiehlt sich meistens die Gleichungen in eine einfachere Gestalt zu bringen durch Einführung der Variablen

$$(12)\qquad z = \frac{\alpha^2 + iR(\beta - \alpha\eta)}{(\alpha R)^{2/3}},$$

z_0 soll zu $\eta = 0$, z_1 zu $\eta = 1$ gehören; ferner sei

$$(13)\qquad x = \frac{\alpha}{(\alpha R)^{1/3}}.$$

Dann werden die Differentialgleichungen:

$$(14)\quad \begin{cases} \dfrac{d^4 f}{d z^4} + z^2 f = -\dfrac{1}{(\alpha R)^{2/3}} \varphi \\ \dfrac{d^2 \varphi}{d z^2} + z \varphi = 0 \end{cases}$$

und die Grenzbedingungen für $z = z_0$ und $z = z_1$

$$(15)\quad \begin{cases} \dfrac{d f}{d z} = 0 \\ \text{und} \\ F \equiv f + \dfrac{1}{(\alpha R)^{2/3}} \dfrac{d \varphi}{d z} = 0 . \end{cases}$$

§ 3. Aufstellung der transzendenten Gleichung.

Die Gleichungen (9) haben die einfachen partikulären Lösungen

$$\mathfrak{Cof}\, \alpha \eta \quad \text{und} \quad \mathfrak{Sin}\, \alpha \eta ;$$

die beiden anderen Lösungen, die sich in geschlossener Form mit Hilfe von Zylinderfunktionen anschreiben lassen, seien f_1 und f_2. Die 4 Grenzbedingungen würden eine 4reihige Determinante ergeben; wir gehen einfacher vor und wählen 2 Partikularlösungen, welche die beiden Grenzbedingungen $d f / d \eta = 0$ an den beiden Wänden von selbst erfüllen. Dies leisten die beiden Funktionen

$$(16)\quad \begin{cases} f_{1,2}^* = f_{1,2} - \dfrac{1}{\alpha} \left(\dfrac{d f_{1,2}}{d \eta}\right)_0 \mathfrak{Sin}\, \alpha \eta - \dfrac{1}{\alpha\, \mathfrak{Sin}\, \alpha} \left\{ \left(\dfrac{d f_{1,2}}{d \eta}\right)_1 \right. \\ \qquad \left. - \left(\dfrac{d f_{1,2}}{d \eta}\right)_0 \mathfrak{Cof}\, \alpha \right\} \mathfrak{Cof}\, \alpha \eta . \end{cases}$$

Führen wir weiterhin die Abkürzung ein:

$$(17)\quad F_{1,2}^* = f_{1,2}^* + \frac{i}{\alpha R} \frac{d \varphi_{1,2}}{d \eta} ,$$

so führen die beiden noch zu erfüllenden Grenzbedingungen

$$F^*(0) = 0 \quad \text{und} \quad F^*(1) = 0$$

zu der transzendenten Gleichung für die Unbekannte β:

$$(18)\quad F_1^*(0) \cdot F_2^*(1) - F_2^*(0) \cdot F_1^*(1) = 0 .$$

Nun folgt aus (16) und (17) mit Benützung der Abkürzungen (11) und (18):

$$(19)\begin{cases}\mathfrak{Sin}\,\alpha\cdot F_{1,2}'(0) = F_{1,2}(0)\mathfrak{Sin}\,\alpha + \frac{1}{\alpha}\left(\frac{df_{1,2}}{d\eta}\right)_0\mathfrak{Cof}\,\alpha - \frac{1}{\alpha}\left(\frac{df_{1,2}}{d\eta}\right)_1\\ \mathfrak{Sin}\,\alpha\cdot F_{1,2}'(1) = F_{1,2}(1)\mathfrak{Sin}\,\alpha + \frac{1}{\alpha}\left(\frac{df_{1,2}}{d\eta}\right)_0 - \frac{1}{\alpha}\left(\frac{df_{1,2}}{d\eta}\right)_1\mathfrak{Cof}\,\alpha.\end{cases}$$

Diese Ausdrücke, in (18) eingesetzt, führen zu der transzendenten Gleichung

$$(20)\begin{cases}\Delta = \left[\{F_1(0)F_2(1) - F_2(0)F_1(1)\} - \frac{1}{\alpha^2}\left\{\left(\frac{df_1}{d\eta}\right)_0\left(\frac{df_2}{d\eta}\right)_1 - \left(\frac{df_2}{d\eta}\right)_0\left(\frac{df_1}{d\eta}\right)_1\right\}\right]\mathfrak{Sin}\,\alpha\\ -\frac{1}{\alpha}\left[\left\{F_1(0)\left(\frac{df_2}{d\eta}\right)_1 - F_2(1)\left(\frac{df_1}{d\eta}\right)_0\right\} - \left\{F_2(0)\left(\frac{df_1}{d\eta}\right)_1 - F_1(1)\cdot\left(\frac{df_2}{d\eta}\right)_0\right\}\right]\mathfrak{Cof}\,\alpha\\ +\frac{1}{\alpha}\left[\left\{F_1(0)\left(\frac{df_2}{d\eta}\right)_0 - F_2(1)\left(\frac{df_1}{d\eta}\right)_1\right\} - \left\{F_2(0)\left(\frac{df_1}{d\eta}\right)_0 - F_1(1)\left(\frac{df_2}{d\eta}\right)_1\right\}\right] = 0.\end{cases}$$

Bei Benutzung der Variablen z nach (12) lautet die Gleichung, wenn sich nun die Argumente und Indizes 0 und 1 auf z_0 und z_1 beziehen:

$$(21)\begin{cases}\Delta = \left[\{F_1(0)F_2(1) - F_2(0)F_1(1)\} + \frac{1}{\varkappa^2}\left\{\left(\frac{df_1}{dz}\right)_0\left(\frac{df_2}{dz}\right)_1 - \left(\frac{df_2}{dz}\right)_0\left(\frac{df_1}{dz}\right)_1\right\}\right]\mathfrak{Sin}\,\alpha\\ +\frac{i}{\varkappa}\left[\left\{F_1(0)\left(\frac{df_2}{dz}\right)_1 - F_2(1)\left(\frac{df_1}{dz}\right)_0\right\} - \left\{F_2(0)\left(\frac{df_1}{dz}\right)_1 - F_1(1)\left(\frac{df_2}{dz}\right)_0\right\}\right]\mathfrak{Cof}\,\alpha\\ -\frac{i}{\varkappa}\left[\left\{F_1(0)\left(\frac{df_2}{dz}\right)_0 - F_2(1)\left(\frac{df_1}{dz}\right)_1\right\} - \left\{F_2(0)\left(\frac{df_1}{dz}\right)_0 - F_1(1)\left(\frac{df_2}{dz}\right)_1\right\}\right] = 0.\end{cases}$$

Allgemein sind dabei die Funktionen

$$(22)\qquad \varphi_{1,2} = z^{1/2}Z_{1/3}^{(1),(2)}\left(\tfrac{2}{3}z^{3/2}\right),$$

wobei $Z_{1/3}$ eine Zylinderfunktion mit dem Index $1/3$ bedeutet, und

$$(23)\qquad f_{1,2} = \frac{\varkappa}{\alpha^3}\int^{z}\varphi_{1,2}(z')\sin\varkappa(z'-z)\,dz'.$$

Wir werden aber im folgenden nur mit Näherungen arbeiten, die auch unmittelbar aus den Differentialgleichungen entnommen werden können.

Aus den Wurzeln der Gleichung (20) oder (21) erhalten wir die Werte von β, welche eine Lösung des Problems zulassen. Der reelle Teil von β ist maßgebend für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Störung, der imaginäre Teil für das zeitliche Abnehmen oder Anwachsen der Störung, also für die Stabilität oder Instabilität der Strömung. Instabilität tritt dann ein, wenn der imaginäre Teil von β negativ und infolgedessen der reelle Teil von z_0 und z_1 größer als $\varkappa^2$ ist.

Die Stromfunktion f und damit den Verlauf der ganzen Strömung erhalten wir in der Form:

$$f = F_2^*(0)\, f_1^*(\eta) - F_1^*(0)\, f_2^*(\eta)\,. \tag{24}$$

Dieser Ausdruck erfüllt die Differentialgleichung und alle Grenzbedingungen.

§ 4. Grenzfall ruhender Flüssigkeit; kleine αR.

Wie bereits oben erwähnt, gehen die Gleichungen (9) und (11) in dieselbe Form über, die man bei Ansatz des Problems für ruhende Flüssigkeit erhält, wenn man R zu Null werden läßt. Natürlich hat es aber nur einen Sinn, $\alpha R = 0$ zu setzen, da β ja die Unbekannte ist und βR auch für $R = 0$ endlich bleiben kann.

Wir wollen uns hier aber nicht nur auf den Grenzfall $\alpha R = 0$ beschränken, sondern einen Überblick gewinnen, in welcher Weise sich die Schwingungen für kleine αR gestalten, und wie weit die errechnete Näherung gültig ist; darum wollen wir die ersten Potenzen von αR beibehalten. Die Rechnungen werden übersichtlicher, wenn wir die Symmetrie unseres Problems ausnutzen und die neue Variable

$$\eta' = \eta - {}^1/_2$$

einführen. Dann haben die beiden Wände die Koordinaten $\eta' = \pm\, {}^1/_2$. Die Differentialgleichung für φ wird mit der Abkürzung

$$\gamma^2 = \alpha^2 + i R(\beta - \alpha/2) \tag{25}$$

$$\frac{d^2\varphi}{d\eta'^2} - \gamma^2 \varphi + i\alpha R \eta' \varphi = 0\,,$$

ihre Lösungen nach der Methode der sukzessiven Approximationen:

$$\begin{cases} \varphi_1 = e^{\gamma\eta'} \left\{1 + i\alpha R\left(-\frac{1}{8\gamma^3} + \frac{\eta'}{4\gamma^3} - \frac{\eta'^2}{4\gamma}\right)\right\} \\ \varphi_2 = e^{-\gamma\eta'} \left\{1 + i\alpha R\left(+\frac{1}{8\gamma^3} + \frac{\eta'}{4\gamma^3} + \frac{\eta'^2}{4\gamma}\right)\right\} \end{cases} \tag{26}$$

Von $f_{1,2}$ brauchen wir nur das erste Glied

$$f_1 = \frac{e^{\gamma\eta'}}{\gamma^2 - \alpha^2} \qquad f_2 = \frac{e^{-\gamma\eta'}}{\gamma^2 - \alpha^2}\,. \tag{27}$$

Nun werden die in Gleichung (20) vorkommenden Funktionen

$$(28)\quad \begin{cases} F_1 = e^{\gamma\eta'}\left\{\frac{i\gamma}{\alpha R} + \left(\frac{1}{\gamma^2-\alpha^2} - \frac{1}{8\gamma^2} + \frac{\eta'}{4\gamma} + \eta'^2\right)\right\} \\ F_2 = e^{-\gamma\eta'}\left\{-\frac{i\gamma}{\alpha R} + \left(\frac{1}{\gamma^2-\alpha^2} - \frac{1}{8\gamma^2} - \frac{\eta'}{4\gamma} + \eta'^2\right)\right\}, \\ \frac{df_1}{d\eta} = \frac{\gamma}{\gamma^2-\alpha^2}e^{\gamma\eta'} \qquad \frac{df_2}{d\eta} = -\frac{\gamma}{\gamma^2-\alpha^2}e^{-\gamma\eta'} \end{cases}$$

und wenn man mit diesen Funktionen unter Berücksichtigung der Bedeutung von η' in Gleichung (20) eingeht, heben sich alle Glieder mit αR weg. Die Gleichung lautet wie bei ruhenden Flüssigkeiten

$$(29)\qquad (\alpha R)^2 \Delta = 2\gamma^2 \operatorname{Sin}\gamma = 0.$$

Diese Gleichung hat die rein imaginären Wurzeln

$$\gamma = 0,\quad i\pi,\quad 2i\pi \ldots.$$

Die Unbekannte $i\beta R$, die nach (25) die Form hat

$$i\beta R = \gamma^2 - \alpha^2 + i\frac{\alpha R}{2},$$

hat also stets einen negativ reellen Teil; alle Schwingungen verlaufen mit Dämpfung; die Hauptströmung ist *für kleine αR absolut stabil*. Die Partialschwingung, welche zum kleinsten Wert von γ gehört, hat die geringste Dämpfung.

Solange αR klein ist — also auch für große Reynoldssche Zahlen, wenn die Störung von entsprechend großer Wellenlänge ist —, bleibt die Dämpfung der Schwingung dieselbe, wie auf der ruhenden Flüssigkeit. Nur der imaginäre Teil von $i\beta R$ hängt von αR ab, und zwar so, daß der reelle Teil von $\beta = \alpha/2$ ist, d. h. die Störung schreitet mit der mittleren Hauptströmungsgeschwindigkeit fort; alle Partialschwingungen werden in gleicher Weise von der Hauptströmung mitgenommen.

Unsere Ableitung versagt, wie man den Ausdrücken (28) ansieht, an den Stellen $\gamma = 0$ und $\gamma^2 - \alpha^2 = 0$. Es muß also hier noch unentschieden bleiben, ob die oben errechnete Wurzel $\gamma = 0$ wirklich vorhanden ist. Wir werden in § 6 sehen, daß dies der Fall ist. Die Stelle $\gamma^2 = \alpha^2$ erfordert eine besondere Überlegung:

Ist $\gamma = \alpha + \varepsilon$ und ε verschwindend klein, so ändert sich an den Ausdrücken für $\varphi_{1,2}$ nichts; aber es wird

$$f_{1,2} = \eta\, e^{\pm\alpha\eta} + \varepsilon H_1 + \alpha R H_2,$$

wobei H_1 und H_2 nur von η und a abhängen. Eine Wurzel $\gamma \sim a$ ist dann vorhanden, wenn sich im Ausdruck $(a\,R)^2\Delta$ die nicht von ε und $a\,R$ abhängigen Glieder wegheben; dann gibt es nämlich eine Lösung $\varepsilon \sim a\,R$. Dies ist jedoch hier nicht der Fall; auch jetzt werden alle von $f_{1,2}$ und $d\,f_{1,2}/d\,\eta$ herrührenden Glieder von kleinerer Ordnung als die von $d\,\varphi_{1,2}/d\,\eta$ herrührenden und $(a\,R)^2\Delta$ wird in erster Näherung

$$(a\,R)^2\Delta = -\,2a^2\,\mathfrak{Sin}\,a \neq 0$$

Also existieren für den Grenzfall „a R klein" keine anderen Wurzeln als die durch Gleichung (29) gegebenen.

Wir haben nun noch dieses System von Schwingungen genauer zu beschreiben. Dies geschieht mit Hilfe der Gleichungen (16), (17) und (24), und zwar werden in erster Ordnung bis auf belanglose Konstanten:

$$f_1^* = e^{\gamma\eta'} - \frac{\gamma}{a}\left\{\frac{\mathfrak{Cof}\,\gamma/2}{\mathfrak{Cof}\,a/2}\,\mathfrak{Sin}\,a\,\eta' + \frac{\mathfrak{Sin}\,\gamma/2}{\mathfrak{Sin}\,a/2}\,\mathfrak{Cof}\,a\,\eta'\right\}$$

$$f_2^* = e^{-\gamma\eta'} + \frac{\gamma}{a}\left\{\frac{\mathfrak{Cof}\,\gamma/2}{\mathfrak{Cof}\,a/2}\,\mathfrak{Sin}\,a\,\eta' - \frac{\mathfrak{Sin}\,\gamma/2}{\mathfrak{Sin}\,a/2}\,\mathfrak{Cof}\,a\,\eta'\right\}.$$

$$F_1^*(0) = e^{-\gamma/2}$$

$$F_2^*(0) = -\,e^{+\gamma/2}$$

Ist nun $\gamma = 0,\ 2i\pi,\ 4i\pi \ldots$, so wird $F_1^*(0) = -\,F_2^*(0)$; im Ausdruck (24) heben sich dann die Glieder mit $\mathfrak{Sin}\,a\,\eta'$ heraus, und die Glieder mit $\mathfrak{Cof}\,a\,\eta'$ haben den Faktor $\mathfrak{Sin}\,\gamma/2$, der für die in Frage kommenden Werte zu Null wird. Die Stromfunktion f erhält den einfachen Ausdruck

$$(30) \qquad f = \cos 0\cdot\eta',\ \cos 2\pi\eta',\ \cos 4\pi\eta' \ldots$$

Da $u \sim d\,f/d\,\eta$, $v \sim f$, stellt dies Schwingungen dar, bei welchen die ganze Strömung 0mal, 2mal, 4mal unterteilt ist durch Schichten, in denen die normal zur Wand gerichtete Geschwindigkeit v verschwindet. Da der Cosinus eine gerade Funktion ist, gehört zu einer positiven Ausschwingung der einen Wand auch eine positive Ausschwingung der anderen; die beiden Wände schwingen in der gleichen Phase. Fig. 8a und c zeigen die Grundschwingung und die zur Wurzel $\gamma = 2\pi i$

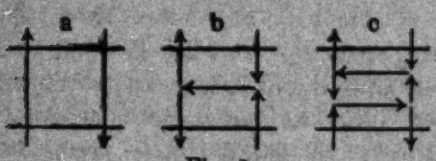


Fig. 8.

gehörige 2. Oberschwingung. Bei der Grundschwingung ist die Geschwindigkeitskomponente u in der ganzen Strömung Null, v konstant. Daß die Grundschwingung so verläuft, ist physikalisch einleuchtend, obwohl die Gültigkeit der Wurzel $\gamma = 0$, wie schon bemerkt, aus unserer Ableitung noch nicht hervorgeht.

Ist $\gamma = i\pi$, $3i\pi \ldots$, so wird $F_1^*(0) = F_2^*(0)$; in (24) heben sich die Glieder mit $\mathfrak{Cof}\, a\eta'$ weg und die Glieder mit $\mathfrak{Sin}\, a\eta'$ verschwinden wegen ihres zu Null werdenden Faktors $\mathfrak{Cof}\, \gamma/2$. Es wird

$$f = \sin \pi\eta', \quad \sin 3\pi\eta' \ldots$$

Bei den so dargestellten ungeraden Oberschwingungen ist die Strömung 1 mal, 3 mal . . . unterteilt und die beiden Wände schwingen in entgegengesetzter Phase (Fig. 3 b).

Wir haben ein vollständiges System von Schwingungen vor uns, das ganz analog dem in der früheren Arbeit gefundenen und dort als 1. Typus bezeichneten verläuft. Es ist bemerkenswert, daß trotz dieser physikalischen Gleichheit formal ein großer Unterschied zwischen den beiden Systemen besteht. Die Grundschwingung wird bei dem früher behandelten System mit verschwindender Geschwindigkeit an den Wänden durch eine Wurzel dargestellt, welche zwischen πi und $2\pi i$ liegt, welche also eigentlich unserer jetzigen 2. Oberschwingung entspricht. In dem jetzt behandelten Fall existieren also formal 2 Wurzeln mehr. In den §§ 5 und 8 werden wir sehen, daß der Unterschied bei großem $a\,R$ tatsächlich bedeutungsvoll wird. Die höheren Oberschwingungen wandeln sich nämlich mit wachsendem $a\,R$ zu dem früher sogenannten 2. und 3. Schwingungstypus, wobei die 2. Oberschwingung die Rolle der früheren Grundschwingung spielt; die diesmalige Grundschwingung und die erste Oberschwingung hingegen zeigen einen ganz abweichenden neuen Typus, der bei dem früher behandelten Fall gar nicht auftritt und der zur Instabilität führt. Für $R = \infty$, also bei Annäherung an das Verhalten reibungsloser Flüssigkeiten, gehen die höheren Oberschwingungen in die Lösungen der ersten Klammer der Differentialgleichung (4)

$$\beta - a\eta = 0$$

über, die Grundschwingung und die erste Oberschwingung in die beiden Lösungen der 2. Klammer

$$\frac{d^2 f}{d\eta^2} - \alpha^2 f = 0,$$

die bei verschwindender Geschwindigkeit an der Wand nicht vorhanden sind, also in der früheren Arbeit wegfielen.

Dieser prinzipielle Unterschied zwischen den beiden Ansätzen tritt also im Grenzfall „αR klein" physikalisch überhaupt nicht hervor.

§ 5. Grenzfall großer αR.

Wird αR groß, so liegt die Annahme nahe, daß auch z groß ist, daß man also durch asymptotische Integration der Differentialgleichung (14) zu einer brauchbaren Näherung gelangt. Man kann diese Näherung entweder der Differentialgleichung direkt oder ihren Lösungen (22) und (28) entnehmen.

Wir wollen uns hier auf die ersten Glieder der asymptotischen Entwicklung beschränken, welche lauten:

$$(31)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{1}{(\alpha R)^{5/6}}\varphi_1 &= z^{-1/4} e^{i\frac{2}{3}z^{3/2}}, \\ \frac{1}{(\alpha R)^{5/6}}\varphi_2 &= z^{-1/4} e^{-i\frac{2}{3}z^{3/2}}, \\ f_1 &= \frac{z^{-1/4}}{z-x^2} e^{i\frac{2}{3}z^{3/2}}, \\ f_2 &= \frac{z^{-1/4}}{z-x^2} e^{-i\frac{2}{3}z^{3/2}}. \end{aligned}\right.$$

Die Reihen schreiten nach absteigenden Potenzen von $z^{3/2}$ und $z - x^2$ fort und sind semikonvergent; unsere Ausdrücke gelten nur dann, wenn die Lösung Werte von z ergibt, die von den Punkten $z = 0$ und $z = x^2$ weit entfernt sind. (Bei dem früher behandelten Ansatz war das durchgehends der Fall.) Ferner ist aber auch zu beachten, was in der früheren Arbeit (§ 2) über die Umlaufsrelationen der Zylinderfunktion gesagt wurde. Darnach sind unsere Ausdrücke nur zu brauchen, solange alle vorkommenden Werte von z, also speziell die Grenzwerte z_0 und z_1 im nämlichen Gebiete I oder II oder III der komplexen z-Ebene liegen (Fig. 4). Die im vorigen Kapitel behandelten Schwingungen entsprechen Wurzeln, welche gerade auf der Grenze der Gebiete II und III liegen. An diese können wir mit den jetzigen Ausdrücken keinen direkten Anschluß finden. Dagegen gelten die Ausdrücke genau im Gebiet I und mit sehr

guter Annäherung in den Grenzgebieten von I gegen II und III, also auf der ganzen Halbebene mit positiv reellem Teil von z. Dort müssen aber die Wurzeln liegen, wenn eine Instabilität herauskommen soll. Das Instabilitätsgebiet wird gegen das Stabilitätsgebiet durch die Gerade $\Re e\,(z) = \varkappa^2$, die in Fig. 4 eingezeichnet ist, abgegrenzt. Nun werden die in Gleichung (21) vorkommenden Funktionen:

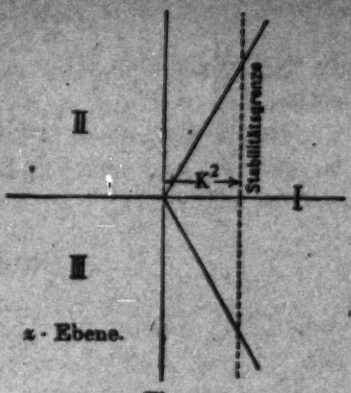


Fig. 4.

$$(32)\quad \begin{cases} F_1 = i z^{1/4} e^{i\frac{1}{4}z^{3/2}}, & F_2 = -i z^{1/4} e^{-i\frac{1}{4}z^{3/2}}, \\ \dfrac{df_1}{dz} = \dfrac{i z^{1/4}}{z-\varkappa^2} e^{i\frac{1}{4}z^{3/2}}, & \dfrac{df_2}{dz} = -\dfrac{i z^{1/4}}{z-\varkappa^2} e^{-i\frac{1}{4}z^{3/2}}. \end{cases}$$

Die Ausdrücke df/dz werden von kleinerer Ordnung als die Ausdrücke F; trotzdem darf man sie in Gleichung (21) nicht wegstreichen, da dort

$$\frac{1}{\varkappa}\frac{df}{dz}$$

gegen F steht und $\varkappa$ bei großem αR sehr klein wird.

Elementare Rechnung ergibt nun für (21) die Formel:

$$(33)\quad \begin{cases} \Delta = 2 i z_0^{1/4} z_1^{1/4} \left[\left\{ 1 + \dfrac{1}{\varkappa^2 (z_0 - \varkappa^2)(z_1 - \varkappa^2)} \right\} \right. \\ \left. \mathfrak{Sin}\,\alpha + \dfrac{i}{\varkappa} \left\{ \dfrac{1}{z_1 - \varkappa^2} - \dfrac{1}{z_0 - \varkappa^2} \right\} \mathfrak{Cof}\,\alpha \right] \cdot \sin \tfrac{1}{2} (z_0^{3/2} - z_1^{3/2}) = 0 . \end{cases}$$

Die Wurzeln von $\sin \frac{1}{2}(z_0^{3/2} - z_1^{3/2})$ liegen in den Gebieten II und III: sie haben keine Gültigkeit. Die eckige Klammer kommt bei Berücksichtigung der Beziehung

$$z_0 - z_1 = i(\alpha R)^{1/3}$$

und der Bedeutung von $\varkappa$ nach (18) auf die Form:

$$\{ \varkappa^2 (z_0 - \varkappa^2)(z_1 - \varkappa^2) + 1 \} \mathfrak{Sin}\,\alpha - \alpha\, \mathfrak{Cof}\,\alpha = 0$$

und setzen wir

$$z_{0,1} = \xi \pm i \frac{(\alpha R)^{1/3}}{2} = \xi \pm i \frac{\alpha}{\varkappa},$$

so wird

$$(34)\qquad \begin{cases} \varkappa^2(\xi-\varkappa^2)^2+\frac{\alpha^2}{4}+1-\alpha\operatorname{Cotg}\alpha=0 \\ \xi=\varkappa^2\pm\frac{1}{\varkappa}\sqrt{\alpha\operatorname{Cotg}\alpha-1-\frac{\alpha^2}{4}}\,. \end{cases}$$

Infolge (12) ist

$$\xi=\varkappa^2+\frac{i\beta-\frac{\alpha}{2}}{\varkappa},$$

daher (34) vollkommen identisch mit (8). *Für große α R ist der zeitliche Verlauf einer kleinen Störung derselbe wie bei reibungslosen Flüssigkeiten. Gegen Störungen von der räumlichen Frequenz $\alpha > 2{,}4$ verhält sich die Strömung indifferent, gegen $\alpha < 2{,}4$ instabil.*

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit V, gleichfalls dieselbe wie bei reibungslosen Flüssigkeiten, ist

$$V=\frac{\beta U}{\alpha};$$

also bei den *instabilisierenden Störungen* ($\alpha < 2{,}4$) *für beide Schwingungen gleich der mittleren Geschwindigkeit $U/2$ der Hauptströmung*, bei $\alpha > 2{,}4$:

$$(35)\qquad V=U\left(\frac{1}{2}\pm\sqrt{\frac{1}{\alpha^2}+\frac{1}{4}-\frac{\operatorname{Cotg}\alpha}{\alpha}}\right),$$

also den Strömungsgeschwindigkeiten in 2 symmetrisch zur Mitte liegenden Schichten gleich, *in der Grenze $\alpha=\infty$ den Geschwindigkeiten O und U der beiden Wände.*

Für die Diskussion der *Stromlinien* ist die Lage der Grenzen z_0 und z_1 auf der z-Ebene wichtig. Zur Veranschaulichung ist diese Lage für $(\alpha R)^{1/3}=10$ und $\alpha=0{,}1$, 1 und 10 in Fig. 5 dargestellt. Die Größe $\varkappa^2$ ist in den ersten 2 Fällen so klein, daß sie in der Figur gar nicht in Erscheinung tritt. Die gedämpfte Oberschwingung kann nicht als exakt berechnet gelten, da die dazu gehörigen z-Werte zu tief in den Gebieten II und III liegen. Auch bei großem $\varkappa^2$ ist die Lösung nicht mehr exakt, da der Punkt z_1 oder z_0 zu nahe an den Punkt $\varkappa^2$ heranrückt. Doch ist die genauere Diskussion dieser Schwingungen nicht von Interesse; sie wird trotz dieser Unexaktheit nichts ergeben, was von dem folgenden abweicht.

Die in (24) vorkommenden Funktionen werden:

$$F_1^*(0) = i z_0^{1/4} e^{i\frac{2}{3}z_0^{3/2}} - \frac{1}{\varkappa \operatorname{Sin}\alpha}\left\{\frac{z_1^{1/4}}{z_1 - z^2} e^{i\frac{2}{3}z_1^{3/2}} - \frac{z_0^{1/4}}{z_0 - z^2} e^{i\frac{2}{3}z_0^{3/2}} \operatorname{Cof}\alpha\right\}.$$

Nun ist in allen Fällen, wie man Fig. 5 ohne weiteres ansieht

$$e^{i\frac{2}{3}z_1^{3/2}} > e^{i\frac{2}{3}z_0^{3/2}},$$

daher reduziert sich $F_1^*(0)$ auf

$$F_1^*(0) = -\frac{1}{\varkappa \operatorname{Sin}\alpha} \frac{z_1^{1/4}}{z_1 - z^2} e^{i\frac{2}{3}z_1^{3/2}}. \tag{36}$$

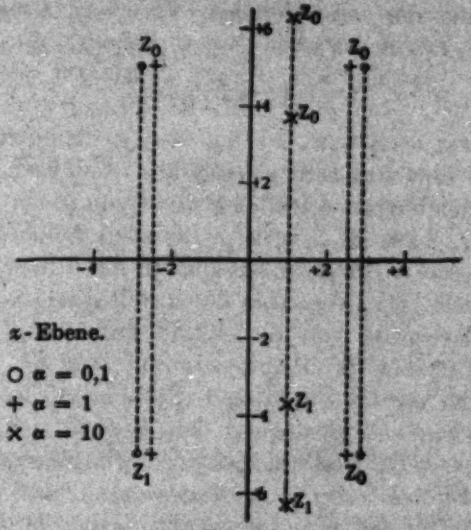


Fig. 5.

Im Ausdruck für $F_2^*(0)$ berücksichtigen wir, daß

$$e^{-i\frac{2}{3}z_0^{3/2}} > e^{-i\frac{2}{3}z_1^{3/2}}$$

und erhalten

$$F_2^*(0) = -z_0^{1/4} e^{-i\frac{2}{3}z_0^{3/2}}\left(i + \frac{\operatorname{Cotg}\alpha}{\varkappa(z_0 - z^2)}\right). \tag{37}$$

Mit der gleichen Vernachlässigung werden:

$$f_1^*(\eta) = \frac{z^{-1/4}}{z - z^2} e^{i\frac{2}{3}z^{3/2}} - \frac{1}{\varkappa \operatorname{Sin}\alpha} \frac{z_1^{1/4}}{z_1 - z^2} e^{i\frac{2}{3}z_1^{3/2}} \operatorname{Cof}\alpha\eta, \tag{38}$$

$$f_2^*(\eta) = \frac{z^{-1/4}}{z - z^2} e^{-i\frac{2}{3}z^{3/2}} + \frac{z_0^{1/4}}{\varkappa(z_0 - z^2)} e^{-i\frac{2}{3}z_0^{3/2}} \tag{39}$$

$$(\operatorname{Sin}\alpha\eta - \operatorname{Cotg}\alpha \operatorname{Cof}\alpha\eta).$$

In (24) eingesetzt:

$$(40)\quad \left\{\begin{aligned} f = e^{i\frac{1}{4}(z_1^{3/2}-z_0^{3/2})}\Big[&- z_0^{1/4}\left(i+\frac{\operatorname{Cotg}\alpha}{\pi(z_0-z^2)}\right)\left(\frac{z^{-3/4}}{z-z^2}e^{i\frac{1}{4}(z^{3/2}-z_1^{3/2})}\right.\\ &\left.-\frac{1}{\pi\operatorname{Sin}\alpha}\frac{z_1^{7/4}}{z_1-z^2}\operatorname{Cos}\alpha\eta\right)+\frac{1}{\pi\operatorname{Sin}\alpha}\frac{z_1^{7/4}}{z_1-z^2}\left(\frac{z^{-3/4}}{z-z^2}e^{i\frac{1}{4}(z_0^{3/2}-z^{3/2})}\right.\\ &\left.+\frac{z_0^{3/4}}{\pi(z_0-z^2)}(\operatorname{Sin}\alpha\eta-\operatorname{Cotg}\alpha\operatorname{Cos}\alpha\eta)\right)\Big]. \end{aligned}\right.$$

Der Klammerausdruck zerfällt in 2 Teile, wie schon durch die Benutzung der verschiedenen Variablen z und η hervorgehoben ist. Die Ausdrücke

$$e^{i\frac{1}{4}(z^{3/2}-z_1^{3/2})} \quad \text{und} \quad e^{i\frac{1}{4}(z_0^{3/2}-z^{3/2})}$$

werden 1 für $z=z_1$ bzw. $z=z_0$, also je an einer Wand, und nehmen von dort aus sehr schnell ab, wenn sich z auf der in Fig. 5 eingezeichneten Parallelen zur imaginären Achse gegen den Punkt z_0 bzw. z_1 bewegt. Gleichen Schichtabständen η entsprechen um so größere Abschnitte auf dieser Geraden, je größer αR ist. Die Abnahme der durch diese Ausdrücke dargestellten Bewegung von der Wand aus erfolgt also um so schneller, je größer die Reynoldssche Zahl ist. Der andere Teil von f, der nur die Funktionen $\operatorname{Sin}\alpha\eta$ und $\operatorname{Cos}\alpha\eta$ enthält, stellt eine wirbellose Bewegung dar, wie sie sich in reibungslosen Flüssigkeiten ausbildet. *Das ganze Innere unserer Strömung wird beherrscht von einer Potentialbewegung, und nur in engen Grenzschichten an den Wänden kommt die Wirkung der Reibung so zur Geltung, daß die Grenzbedingungen richtig erfüllt sind. Diese Grenzschichten sind um so enger, je größer die Reynoldssche Zahl ist. Somit ist in unserem Fall aus der Theorie der reibenden Flüssigkeiten ein Verhalten gefolgert, welches als Grundannahme der Prandtlschen Grenzschichtentheorie in der Hydrodynamik eine bedeutende Rolle spielt.*[1])

Der wirbellose Teil der Bewegung läßt sich auf denselben einfachen Ausdruck bringen, der auch unmittelbar aus der Theorie der reibungslosen Flüssigkeiten mit Hilfe unserer Gleichungen (5) und (7) gefolgert werden kann; er erfüllt also für sich gerade die Grenzbedingungen der reibungslosen Flüssig-

1) L. Prandtl, Verh. des int. Math.-Kongr. 1904; H. Blasius, Zeitschrift f. Math. u. Phys. 56. Heft 1. 1908.

keit. Bei Unterdrückung belangloser Konstanten wird bis auf die unmittelbare Nähe der Wände nach (40)

$$f = i\,\mathfrak{Cof}\,\alpha\eta + \frac{1}{\alpha(x_0 - x^2)}\,\mathfrak{Sin}\,\alpha\eta,$$

oder nach (12) und (18)

$$f = \mathfrak{Sin}\,\alpha\eta - \beta\,\mathfrak{Cof}\,\alpha\eta. \tag{41}$$

Der *Stromlinienverlauf* dieser Schwingungen ist sehr vielgestaltig. Allgemein ist die Stromfunktion zur Zeit $t = 0$

$$\Pi = f e^{-i\alpha\xi}$$

und die Stromlinien sind durch die Gleichung

$$\Re e\,\Pi = \text{const}$$

gegeben. Schreiben wir nun

$$f = P e^{\pm i\Phi}, \tag{42}$$

so wird

$$\Re e\,\Pi = P\cos(\alpha\xi \mp \Phi). \tag{43}$$

Nach Fig. 2 wird $\Phi = 0$ für $\alpha > 2{,}4$, für kleinere α ist es — wie P immer — eine Funktion von η. In der Gleichung

$$\beta = \frac{d}{2} \pm \sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{4} - \alpha\,\mathfrak{Cotg}\,\alpha}$$

gehört das positive Vorzeichen zur gedämpften, das negative zur anwachsenden Schwingung; in Gleichung (42) ist es wegen (41) umgekehrt, in Gleichung (43) dagegen wieder so, daß das negative Vorzeichen der anwachsenden Schwingung entspricht, welche Instabilität erzeugt. Für $\alpha < 2{,}4$ wird nun

$$P = \sqrt{\left(\mathfrak{Sin}\,\alpha\eta - \frac{\alpha}{2}\,\mathfrak{Cof}\,\alpha\eta\right)^2 + \left(1 + \frac{\alpha^2}{4} - \alpha\,\mathfrak{Cotg}\,\alpha\right)\mathfrak{Cof}^2\,\alpha\eta}, \tag{44}$$

$$\operatorname{cotg}\Phi = \frac{\mathfrak{Tg}\,\alpha\eta - \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{4} - \alpha\,\mathfrak{Cotg}\,\alpha}}. \tag{45}$$

Diese Ausdrücke sind um die Mitte $\eta = 1/2$ symmetrisch, was bei der Symmetrie des physikalischen Problems selbstverständlich ist; in obiger Form sieht man die Symmetrie nicht; doch lohnt sich eine Umformung nicht, da die Ausdrücke sehr handlich sind.

Man rechnet am besten P und Φ als Funktionen von η aus, gibt sich dann bestimmte konstante Werte für den reellen Teil von Π und erhält aus (43) die zu bestimmten η-Werten gehörigen $\alpha\xi$-Werte. Als Beispiel sei das Rechnungsergebnis für die instabilisierende Schwingung für $\alpha = 2$, daher $\beta = 1 - 0{,}273\,i$, mitgeteilt.

Tabelle.

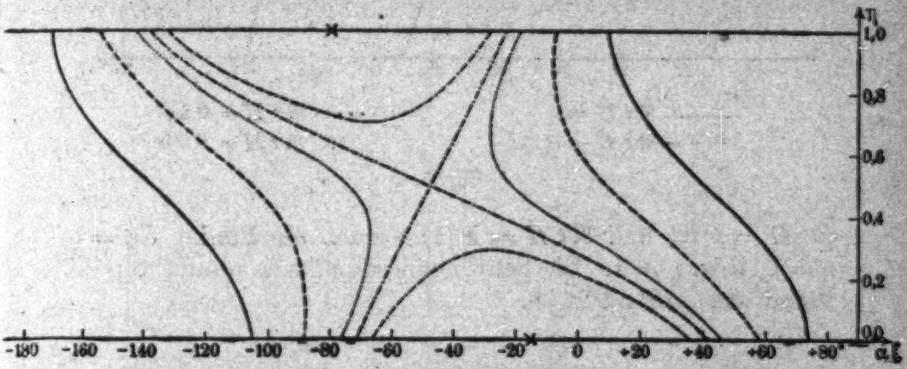
			$Re\,\Pi = 0$	$Re\,\Pi = 0{,}3$	$Re\,\Pi = 0{,}5$	$Re\,\Pi = 0{,}56$	$Re\,\Pi = 0{,}64$	$Re\,\Pi = 1{,}04$
η	P	Φ^0	$\alpha\xi^0$					
0	1,04	−16	74 u. − 106	57 u. − 89	46 u. − 76	42 u. − 72	36 u. − 68	− 16
0,1	0,87	−18	72 u. − 108	52 u. − 88	36 u. − 74	32 u. − 68	24 u. − 60	imag.
0,2	0,73	−24	66 u. − 114	41 u. − 89	23 u. − 71	15 u. − 63	4 u. − 52	imag.
0,3	0,64	−30	60 u. − 120	32 u. − 92	8 u. − 68	− 2 u. − 60	− 30	imag.
0,4	0,58	−39	51 u. − 129	20 u. − 98	− 9 u. − 69	−24 u. − 54	imag.	imag.
0,5	0,56	−49	41 u. − 139	9 u. − 107	−22 u. − 76	− 49	imag.	imag.
0,6	0,58	−59	31 u. − 149	0 u. − 118	−29 u. − 89	−44 u. − 74	imag.	imag.
0,8	0,73	−74	16 u. − 164	− 9 u. − 139	−27 u. − 121	−35 u. − 113	−46 u. − 102	imag.
1,0	1,04	−82	8 u. − 172	− 9 u. − 155	−21 u. − 143	−25 u. − 139	−30 u. − 134	− 82

Das Ergebnis veranschaulicht Fig. 6. Es gibt Stromlinien, welche an einer Wand beginnen und an der anderen enden, und solche, welche an dieselbe Wand zurücklaufen. Die Grenze zwischen beiden ist gegeben durch

$$\Re e\,\Pi = P(1/2)\,.$$

Die Stromlinien $\Re e\,\Pi = P(0) = P(1)$ schrumpfen zu Punkten zusammen. Charakteristisch für den Vergleich mit denselben Schwingungen bei kleiner Reynoldsscher Zahl (Fig. 3) ist die Verzerrung der ganzen Schwingung. Während dort die Phasen an beiden Wänden übereinstimmten, ist hier das ganze Stromlinienbild verdreht und zwar, wie Fig. 6 gleichfalls erkennen läßt, im entgegengesetzten Sinn des Geschwindigkeitsanstiegs

in der Hauptströmung. Die andere Schwingung, welche durch (43) dargestellt wird, und welche gedämpft ist, unterscheidet sich von der diskutierten nur durch das Vorzeichen von Φ; man erhält ihr Stromlinienbild durch Spiegelung der Fig. 6 an der η-Achse. Bei dieser Schwingung geht die Verdrehung im Sinn des Geschwindigkeitsanstiegs. Sie gemahnt daher an den früher sogenannten 2. Typus von Schwingungen (Fig. 26 der alten Arbeit). *Bei sehr großer Reynoldsscher Zahl und $\alpha < 2{,}4$ bilden sich also 2 Schwingungen aus, die gegenüber den Schwingungen bei kleiner Reynoldsscher Zahl stark verzerrt erscheinen; die im Sinn des Geschwindigkeitsanstiegs in der Hauptströmung*



——— $\Re e\, \Pi = 0$ ····· $\Re e\, \Pi = 0{,}50$ –·–·– $\Re e\, \Pi = 0{,}64$
– – – $\Re e\, \Pi = 0{,}30$ –·–· $\Re e\, \Pi = 0{,}56$ × $\Re e\, \Pi = 1{,}04$

Fig. 6.

verzerrte Schwingung ist gedämpft, die im entgegengesetzten Sinn verzerrte widerstrebt der Hauptströmung und macht sie instabil.

Je kleiner α ist, um so mehr schrumpft das Gebiet zwischen den Stromlinien $\Re e\, \Pi = P\,(^1/_2)$ zusammen, um so mehr Stromlinien gehen also von einer Wand zur anderen. In der Grenze $\alpha = 0$ zeigen alle Stromlinien dieses Verhalten. Fig. 7 veranschaulicht die Stromlinien für $\alpha = 0{,}1$. Bei $\alpha = 2{,}4$ verschwindet die Verzerrung vollständig; die Stromlinien $\Re e\, \Pi = 0$ sind Gerade, parallel zur y-Achse; die beiden Wände schwingen wieder in übereinstimmender Phase (Fig. 8).

Bei $\alpha > 2{,}4$ zeigt sich ein ganz anderes Bild. Jetzt ist $\Phi = 0$ und

$$\Re e\, \Pi = (\mathfrak{Sin}\, \alpha\eta - \beta\, \mathfrak{Cof}\, \alpha\eta)\, \cos \alpha\xi\,. \tag{46}$$

Die Stromlinie $\Re e\, \Pi = 0$ wird für jedes a, wie bei $a = 2{,}4$ von den Geraden $a\xi = \pm 90^0$ gebildet; die Stromlinien

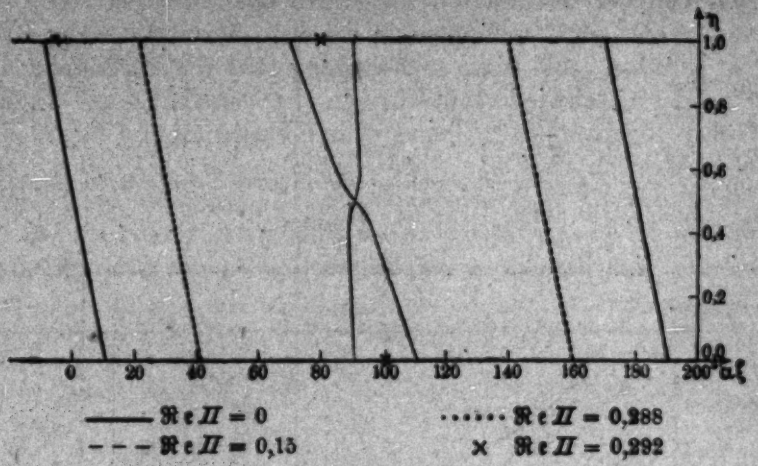


Fig. 7.

$\Re e\, \Pi = P(0)$ und $\Re e\, \Pi = P(1)$ werden die Punkte $a\xi = 0$, $\eta = 0$, bzw. $\eta = 1$. Die Schwingungsamplitude nimmt von der Wand aus sehr rasch ab.

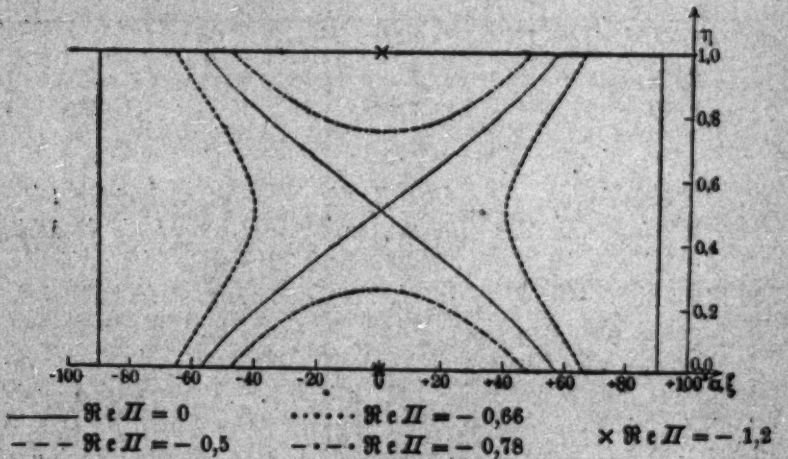


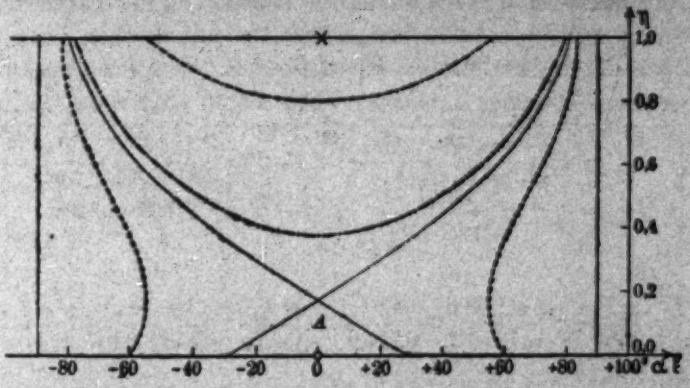
Fig. 8.

Fig. 9 zeigt die Stromlinien für $a = 8$; dabei ist das positive Vorzeichen im Ausdruck für β gewählt. Nimmt man das negative, so erhält man das Spiegelbild; Symmetrieachse ist dabei die

Gerade $\eta = {}^1/_2$. Der Teilungspunkt A, der bei $\alpha < 2{,}4$ in der Mitte lag, ist jetzt durch das Minimum von P, d. h. durch die Gleichung

$$\mathfrak{Cotg}\, \alpha\eta = \beta$$

gegeben. Er rückt offenbar zu immer kleineren Werten von η, je größer α ist; für $\alpha = 8$ liegt er bei $\eta = 0{,}18$, für $\alpha = 10$ bei $\eta = 0{,}011$. Bei großem α, also kleinen Wellenlängen, ist somit die Symmetrie der einzelnen Schwingung verloren gegangen; die durch das physikalische Problem geforderte Symmetrie



——— $\Re e\, H = 0$
– – – $\Re e\, H = -1{,}00$
····· $\Re e\, H = -1{,}731$
----, 0 $\Re e\, H = -2{,}00$
–·–·– $\Re e\, H = -5{,}65$
× $\Re e\, H = -10{,}11$

Fig. 9.

kommt erst heraus, wenn man die beiden Schwingungen zusammen betrachtet. Dies bedeutet physikalisch, *daß die von den beiden Wänden ausgehenden Schwingungen unabhängig voneinander verlaufen. Ihre Wirkung ist auf die unmittelbare Nähe der Wand beschränkt.* Damit erinnern diese Schwingungen an den 3. Typus der früheren Arbeit; doch ist die Analogie, wie auch oben beim 2. Typus, nur eine unvollkommene; denn der früher beschriebene 3. Typus bildete sich für jedes α um so vollkommener aus, je größer αR war, der jetzt beschriebene Typus existiert nur bei großem αR und $\alpha > 2{,}4$, um so vollkommener, je größer α ist.

§ 6. Berechnung der kritischen Zahl für kleine αR.

Wir fanden nun bei kleinem αR absolute Stabilität, bei großem αR und $\alpha < 2{,}4$ Instabilität gegen die Grundschwin-

gung. Um die kritische Zahl R_u berechnen zu können, müssen wir die zur Grundschwingung gehörige Wurzel unserer transzendenten Gleichung in Abhängigkeit von αR weiter verfolgen. Im § 4 fanden wir $\gamma = 0$, also auch $z = 0$ für die Grundschwingung, mußten aber diese Wurzel als nicht streng gültig zunächst noch ablehnen. Wir müssen nun die in der Nähe von $z = 0$ liegende Wurzel von (21) exakt ableiten und darum die Lösungen unserer Differentialgleichungen (14) in der Nähe des Nullpunktes suchen.

Wir gehen zu diesem Zweck am besten von der Differentialgleichung selbst aus und integrieren sie mit Reihen nach der Methode der unbestimmten Koeffizienten. Wir erhalten außer den schon bekannten Lösungen $\cos \varkappa z$ und $\sin \varkappa z$ die Reihen:

$$(47)\quad \begin{cases} f_1 = z^2\left(\frac{1}{2!} - \frac{\varkappa^2 z^2}{4!} + \frac{\varkappa^4 z^4}{6!} - \dots\right) - 1 \cdot z^5\left(\frac{1}{5!} - \frac{\varkappa^2 z^2}{7!} + \frac{\varkappa^4 z^4}{9!} - \dots\right) \\ \qquad + 1 \cdot 4 \cdot z^8\left(\frac{1}{8!} - \frac{\varkappa^2 z^2}{10!} + \dots\right) - \dots \\ \text{und} \\ f_2 = z^3\left(\frac{1}{3!} - \frac{\varkappa^2 z^2}{5!} + \frac{\varkappa^4 z^4}{7!} - \dots\right) - 2 \cdot z^6\left(\frac{1}{6!} - \frac{\varkappa^2 z^2}{8!} + \frac{\varkappa^4 z^4}{10!} - \dots\right) \\ \qquad + 2 \cdot 5 \cdot z^9\left(\frac{1}{9!} - \frac{\varkappa^2 z^2}{11!} + \dots\right) - \dots \end{cases}$$

Dazu gehören die Ausdrücke

$$(48)\quad \begin{cases} -\frac{1}{(\alpha R)^{1/3}}\varphi_1 = 1 - \frac{z^3}{3!} + \frac{1 \cdot 4}{6!} z^6 - \dots \\ -\frac{1}{(\alpha R)^{1/3}}\varphi_2 = z - \frac{2 z^4}{4!} + \frac{2 \cdot 5}{7!} z^7 - \dots . \end{cases}$$

Da zwar z klein, aber $\varkappa$ keiner Einschränkung unterworfen ist, kann $\varkappa z$ jeden beliebigen Wert annehmen; die $\varkappa z$ enthaltenden Klammern der Formeln (47) lassen sich aber leicht summieren:

$$(49)\quad \begin{cases} f_1 = \frac{1}{\varkappa^3}(-\cos \varkappa z + 1) - \frac{1}{\varkappa^5}\left(\sin \varkappa z - \frac{\varkappa z}{1!} + \frac{\varkappa^3 z^3}{3!}\right) \\ \quad + \frac{1 \cdot 4}{\varkappa^9}\left(\cos \varkappa z - 1 + \frac{\varkappa^2 z^2}{2!} - \frac{\varkappa^4 z^4}{4!} + \frac{\varkappa^6 z^6}{6!}\right) - \dots , \\ f_2 = \frac{1}{\varkappa^3}(-\sin \varkappa z + \varkappa z) - \frac{2}{\varkappa^6}\left(-\cos \varkappa z + 1 - \frac{\varkappa^2 z^2}{2!} + \frac{\varkappa^4 z^4}{4!}\right) \\ \quad + \frac{2 \cdot 5}{\varkappa^9}\left(\sin \varkappa z - \frac{\varkappa z}{1!} + \frac{\varkappa^3 z^3}{3!} - \frac{\varkappa^5 z^5}{5!} + \frac{\varkappa^7 z^7}{7!}\right) - \dots . \end{cases}$$

Konvergenzschwierigkeiten können nicht auftreten, da die Differentialgleichungen (14) im endlichen keine Singularitäten haben. Beim Einsetzen in die Gleichung (21) können wir die Ausdrücke sogar noch vereinfachen, indem wir die Summanden $\cos \varkappa z$ und $\sin \varkappa z$ in den Klammern der Formeln (49) weglassen; dieselben sind ja lineare Funktionen von $\mathfrak{Cof}\, \alpha\eta$ und $\mathfrak{Sin}\, \alpha\eta$, daher im ganzen Aufbau der Gleichung (21) von selbst richtig berücksichtigt (s. § 3).

Es erweist sich als notwendig, 3 Glieder der Entwicklung zu berücksichtigen. Damit in den ziemlich weitläufigen Rechnungen die Übersicht erhalten bleibt, sind in allen folgenden Formeln die Glieder 1. Ordnung 2mal, die Glieder 2. Ordnung 1mal unterstrichen. Es werden:

$$(50)\quad \begin{cases} F_1 = \underline{\underline{\frac{1}{x^3} + \frac{x^3}{2}}} + \underline{\frac{1}{x^3}\left(\varkappa z - \frac{x^3 z^3}{6}\right)} - \frac{x^5}{30} - \frac{4}{x^5} \\ \qquad\qquad \left(1 - \frac{x^3 z^3}{2} + \frac{x^4 z^4}{24} - \frac{x^6 z^6}{720}\right) + \frac{x^6}{1440}, \\ F_2 = \underline{\underline{-1}} + \underline{\frac{\varkappa z}{x^3}} + \underline{\frac{x^3}{3}} - \frac{2}{x^6}\left(1 - \frac{x^3 z^3}{2} + \frac{x^4 z^4}{24}\right) - \frac{x^6}{72}, \end{cases}$$

$$(51)\quad \begin{cases} \frac{df_1}{dz} = \underline{\frac{1}{x^4}\left(1 - \frac{x^3 z^3}{2}\right)} + \frac{4}{x^7}\left(\varkappa z - \frac{x^3 z^3}{6} + \frac{x^5 z^5}{120}\right), \\ \frac{df_2}{dz} = \underline{\frac{1}{x^3}} + \frac{2}{x^5}\left(\varkappa z - \frac{x^3 z^3}{6}\right). \end{cases}$$

Daraus:

$$F_1(0)\,F_2(1) - F_2(0)\,F_1(1) = \underline{\underline{-\frac{z_0^3 - z_1^3}{2}}} - \underline{\frac{1}{x^4}\left\{(z_0 - z_1) + \frac{x^3}{6}(z_0^3 - z_1^3)\right\}}$$

$$\underline{+ \frac{z_0^5 - z_1^5}{30} + \left(\frac{1}{x^3} + \frac{z_0^3}{2}\right)\left(\frac{z_1}{x^3} + \frac{z_1^3}{3}\right) - \left(\frac{1}{x^3} + \frac{z_1^3}{2}\right)\left(\frac{z_0}{x^3} + \frac{z_0^3}{3}\right)}$$

$$+ \frac{4}{x^6}\left\{-\frac{z_0^3 - z_1^3}{2} + \frac{x^3}{24}(z_0^4 - z_1^4) - \frac{x^4}{720}(z_0^6 - z_1^6)\right\} - \frac{z_0^6 - z_1^6}{1440}$$

$$- \left(\frac{1}{x^3} + \frac{z_0^3}{2}\right)\left\{\frac{2}{x^6}\left(1 - \frac{x^3 z_1^3}{2} + \frac{x^4 z_1^4}{24}\right) + \frac{z_1^6}{72}\right\} + \left(\frac{1}{x^3} + \frac{z_1^3}{2}\right)$$

$$\left\{\frac{2}{x^6}\left(1 - \frac{x^3 z_0^3}{2} + \frac{x^4 z_0^4}{24}\right) + \frac{z_0^6}{72}\right\} + \left\{\frac{1}{x^4}\left(z_0 - \frac{x^3 z_0^3}{6}\right) - \frac{z_0^5}{30}\right\}$$

$$\left(\frac{z_1}{x^3} + \frac{z_1^3}{3}\right) - \left\{\frac{1}{x^4}\left(z_1 - \frac{x^3 z_1^3}{6}\right) - \frac{z_1^5}{30}\right\}\left(\frac{z_0}{x^3} + \frac{z_0^3}{3}\right)$$

$$= -\frac{z_0^2 - z_1^2}{2} - \frac{2}{x^4}(z_0 - z_1) - \frac{1}{6x^3}(z_0^3 - z_1^3) + \frac{z_0 z_1}{2x^3}(z_0 - z_1)$$

$$+ \frac{1}{30}(z_0^5 - z_1^5) - \frac{z_0^2 z_1^2}{6}(z_0 - z_1) - \frac{4}{x^6}(z_0^2 - z_1^2) + \frac{1}{4x^4}(z_0^4 - z_1^4)$$

$$- \frac{z_0 z_1}{2x^4}(z_0^2 - z_1^2) + \frac{1}{120x^3}(z_0^6 - z_1^6) - \frac{z_0 z_1}{30x^3}(z_0^4 - z_1^4)$$

$$+ \frac{z_0^2 z_1^2}{24x^3}(z_0^2 - z_1^2) - \frac{1}{1440}(z_0^6 - z_1^6) + \frac{z_0^2 z_1^2}{144}(z_0^4 - z_1^4)$$

$$- \frac{z_0^3 z_1^3}{90}(z_0^2 - z_1^2)$$

$$= -(z_0 - z_1)\left[\frac{z_0 + z_1}{2} + \frac{2}{x^4} + \frac{1}{6x^3}(z_0 - z_1)^2 - \frac{1}{30}(z_0^4 + z_1^4\right.$$

$$\left. + z_0^3 z_1 + z_1^3 z_0 - 4 z_0^2 z_1^2) + (z_0 + z_1)\left\{\frac{4}{x^6} - \frac{1}{4x^4}(z_0 - z_1)^2\right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{1}{120x^3}(z_0 - z_1)^4 + \frac{1}{1440}(z_0^6 + z_1^6 - 9 z_0^4 z_1^2 - 9 z_0^2 z_1^4\right.\right.$$

$$\left.\left. + 16 z_0^3 z_1^3)\right\}\right].$$

Nun berücksichtigen wir, daß

$$z_0 - z_1 = i\frac{\alpha}{x} = i(aR)^{1/2}$$

und führen wieder ein

$$z_{0,1} = \xi \pm \frac{i\alpha}{2x}, \tag{52}$$

dann wird:

$$\begin{cases} F_1(0)F_2(1) - F_2(0)F_1(1) = -i\frac{\alpha}{x}\left[\xi + \frac{2}{x^4} - \frac{\alpha^2}{6x^4} + \frac{1}{6}\xi\frac{\alpha^2}{x^2}\right. \\ \left. + \frac{1}{120}\frac{\alpha^4}{x^4} + 2\xi\left\{\frac{4}{x^6} + \frac{\alpha^2}{4x^6} - \frac{\alpha^4}{120x^6} + \frac{1}{240}\xi^2\frac{\alpha^4}{x^4} + \frac{1}{45\cdot 64}\frac{\alpha^6}{x^6}\right\}\right]. \end{cases} \tag{53}$$

Ebenso:

$$\left(\frac{df_1}{dz}\right)_0\left(\frac{df_2}{dz}\right)_1 - \left(\frac{df_2}{dz}\right)_0\left(\frac{df_1}{dz}\right)_1 = -\frac{1}{x^3}\cdot\frac{x^3}{2}(z_0^2 - z_1^2) = -i\frac{\alpha}{x}\cdot\frac{\xi}{x^4}. \tag{54}$$

$$
\begin{aligned}
&\left\{F_1(0)\left(\frac{df_2}{dz}\right)_1 + F_1(1)\left(\frac{df_2}{dz}\right)_0\right\} - \left\{F_2(0)\left(\frac{df_1}{dz}\right)_1 + F_2(1)\left(\frac{df_1}{dz}\right)_0\right\}\\
&= \underline{\left\{\frac{2}{x^4} + \frac{1}{2x^3}(z_0^3 + z_1^3)\right.} + \frac{1}{x^3}(z_0 + z_1) - \frac{1}{6x^4}(z_0^3 + z_1^3)\\
&\quad - \frac{1}{30x^3}(z_0^5 + z_1^5) + \frac{2}{x^3}(z_0 + z_1) - \frac{1}{3x^4}(z_0^3 + z_1^3)\\
&\quad \left. + \frac{z_0 z_1}{x^4}(z_0 + z_1) - \frac{z_0^3 z_1^3}{6x^3}(z_0 + z_1)\right\}\\
&\quad - \underline{\left\{-\frac{2}{x^4} + \frac{1}{2x^3}(z_0^2 + z_1^2)\right.} + \frac{1}{x^3}(z_0 + z_1) - \frac{z_0 z_1}{2x^4}(z_0 + z_1)\\
&\quad + \frac{1}{3x^4}(z_0^3 + z_1^3) - \frac{z_0^3 z_1^3}{6x^3}(z_0 + z_1) - \frac{4}{x^3}(z_0 + z_1)\\
&\quad \left. + \frac{2}{3x^4}(z_0^3 + z_1^3) - \frac{1}{30x^3}(z_0^5 + z_1^5)\right\}\\
&= \underline{\frac{4}{x^4}} + \frac{6}{x^3}(z_0 + z_1) - \frac{3}{2x^4}(z_0 + z_1)(z_0 - z_1)^3 = \underline{\frac{4}{x^4}} + \frac{6\xi}{x^3}\left(2 + \frac{\alpha^2}{2}\right).
\end{aligned}
\tag{55}
$$

$$
\begin{aligned}
&\left\{F_1(0)\left(\frac{df_2}{dz}\right)_0 + F_1(1)\left(\frac{df_2}{dz}\right)_1\right\} - \left\{F_2(0)\left(\frac{df_1}{dz}\right)_0 + F_2(1)\left(\frac{df_1}{dz}\right)_1\right\}\\
&= \underline{\left\{\frac{2}{x^4} + \frac{1}{2x^3}(z_0^3 + z_1^3)\right.} + \frac{1}{x^3}(z_0 + z_1) - \frac{1}{6x^4}(z_0^3 + z_1^3)\\
&\quad - \frac{1}{30x^3}(z_0^5 + z_1^5) + \frac{2}{x^3}(z_0 + z_1) + \frac{1}{x^4}(z_0^3 + z_1^3)\\
&\quad \left. - \frac{1}{3x^4}(z_0^3 + z_1^3) - \frac{1}{6x^3}(z_0^5 + z_1^5)\right\}\\
&\quad - \underline{\left\{-\frac{2}{x^4} + \frac{1}{2x^3}(z_0^3 + z_1^3)\right.} + \frac{1}{x^3}(z_0 + z_1) - \frac{1}{2x^4}(z_0^3 + z_1^3)\\
&\quad + \frac{1}{3x^4}(z_0^3 + z_1^3) - \frac{1}{6x^3}(z_0^5 + z_1^5) - \frac{4}{x^3}(z_0 + z_1)\\
&\quad \left. + \frac{2}{3x^4}(z_0^3 + z_1^3) - \frac{1}{30x^3}(z_0^5 + z_1^5)\right\}\\
&= \underline{\frac{4}{x^4}} + \frac{6}{x^3}(z_0 + z_1) = \underline{\frac{4}{x^4}} + \frac{12}{x^3}\xi.
\end{aligned}
\tag{56}
$$

Diese Ausdrücke ergeben in Gleichung (21) eingesetzt für ξ (wenn wir wieder $(aR)^{1/3}$ anstatt $a/\varkappa$ schreiben) die Gleichung:

$$
\underline{\frac{\xi^3}{120}(aR)^{4/3}} + \underline{\frac{\xi^3}{6}(aR)^{1/3}} + \xi\{1 + (aR)^2 A\} + \underline{(aR)^{1/3} B} = 0\,,
\tag{57}
$$

$$
=
$$

wobei A und B folgende Funktionen von α allein sind:

$$(58)\quad \begin{cases} A = \frac{1}{\alpha^6}\left(9+\frac{\alpha^2}{2}-\frac{\alpha^4}{60}+\frac{\alpha^6}{45\cdot 32}-\frac{\operatorname{Cotg}\alpha}{\alpha}(12+3\alpha^2)+\frac{12}{\alpha \operatorname{Sin}\alpha}\right) \\ \quad = \frac{1}{\alpha^6}\left(9+\frac{\alpha^2}{2}-\frac{\alpha^4}{60}+\frac{\alpha^6}{45\cdot 32}-\frac{1}{\alpha}\operatorname{Tg}\frac{\alpha}{2}\left(12+\frac{3\alpha^2}{2}\right)-\frac{3}{2}\alpha\operatorname{Cotg}\frac{\alpha}{2}\right). \end{cases}$$

$$(59)\quad \begin{cases} B = \frac{1}{\alpha^4}\left\{2-\frac{\alpha^2}{6}+\frac{\alpha^4}{120}-4\left(\frac{\operatorname{Cotg}\alpha}{\alpha}-\frac{1}{\alpha \operatorname{Sin}\alpha}\right)\right\} \\ \quad = \frac{1}{\alpha^4}\left(2-\frac{\alpha^2}{6}+\frac{\alpha^4}{120}-\frac{4}{\alpha}\operatorname{Tg}\frac{\alpha}{2}\right). \end{cases}$$

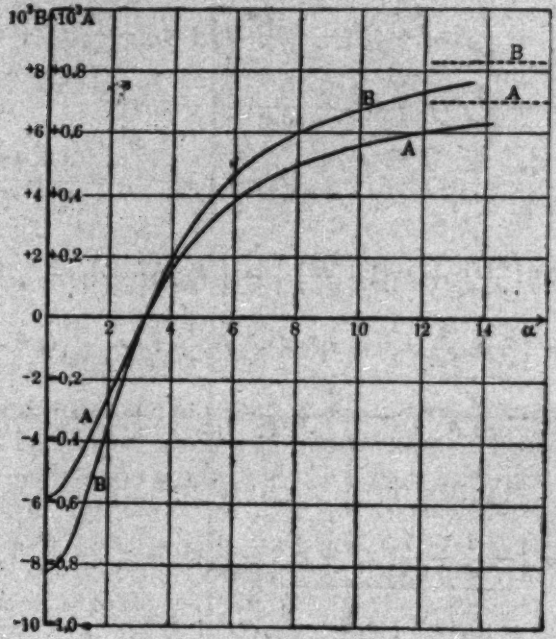


Fig. 10.

Gleichung (57) hat eine kleine Wurzel, welche in 1. Ordnung, wie zu erwarten war, $\xi = 0$ wird. In 2. und 3. Ordnung wird:

$$(60)\qquad \xi = -B(\alpha R)^{4/3}\left\{1-\left(A-\frac{B}{6}\right)(\alpha R)^2\right\}.$$

Die Funktionen A und B sind in Fig. 10 aufgezeichnet; sie sind für kleine α negativ, für große positiv; die Reihen für kleine α werden:

$$A = -0{,}595 \cdot 10^{-3} + 0{,}122 \cdot 10^{-3}\,\alpha^2 ,$$
$$B = -8{,}33 \cdot 10^{-3} + 1{,}69 \cdot 10^{-3}\,\alpha^2 .$$

Der Ausdruck (60) konvergiert ausgezeichnet, da der Koeffizient $A - B/6$ nur von der Größenordnung 10^{-3} ist; man kann also (60) bis etwa $\alpha R = 15$ sicher benutzen. Die kritische Zahl $R_\varkappa$ ist nun dadurch gegeben, daß der reelle Teil von $i\beta$ zu Null wird, also nach (12) und (52) durch die Gleichung

$$\xi = \frac{\alpha^2}{(\alpha R)^{2/3}} ,$$

also in erster Näherung durch

$$R_\varkappa^2 = -\frac{1}{B} , \tag{61}$$

genauer

$$R_\varkappa^2 = -\frac{1}{B}\left\{1 - \left(\frac{A}{B} - \frac{1}{6}\right)\alpha^2\right\} . \tag{62}$$

Für $\alpha = 0$ wird $R_\varkappa^2 = 120$, also $R_\varkappa = 10{,}9$, für größere α wächst es; man erhält für

$\alpha = 1/2$	$R_\varkappa = \sqrt{130} = 11{,}4$
$\alpha = 1$	$R_\varkappa = \sqrt{165} = 12{,}8$
$\alpha = 2$	$R_\varkappa = \sqrt{396} = 19{,}9$

Die letzte Zahl liegt schon außerhalb des Gültigkeitsbereiches; das Zusatzglied in (62) macht hierbei 40 Proz. aus; dagegen kann der Wert für $\alpha = 1$ als voll gültig angesehen werden, da das Zusatzglied dabei nur 10 Proz. ausmacht.

Es ergibt sich also: *Die kleinste kritische Zahl gehört zu den kleinsten Werten von α; je langwelliger die Störung, um so leichter erzeugt sie Instabilität. Die kritische Reynoldssche Zahl ist*

$$R_\varkappa = 11 .$$

Daß sie kleiner ist als die kleinste beobachtete, entspricht dem Ansatz; die angenommene Grundbedingung stellt ja einen Grenzfall dar, in welchem Störungen mehr begünstigt werden, als in Wirklichkeit zu erwarten ist.

§ 7. Weitere Näherung für große αR.

Um auch die kritische Zahl für Werte von α zu berechnen, die zwischen 1 und 2,4 liegen, müssen wir von der im § 5 zugrunde gelegten asymptotischen Entwicklung ausgehen und weitere

Näherungen versuchen. Es sei gleich vorweggenommen, daß die Ergebnisse dieser Rechnung nicht sehr befriedigend sind. Die Konvergenz der asymptotischen Entwicklungen reicht nicht immer aus, um sie bis zu den kritischen Werten benutzen zu können.

Die asymptotischen Reihen, deren erste Glieder in (31) angegeben sind, lauten

$$\frac{1}{(aR)^{3/4}}\varphi_1 = e^{i\frac{3}{4}z^{3/2}}\left(z^{-1/4} - \frac{5}{48}iz^{-7/4}\right), \tag{63}$$

$$f_1 = e^{i\frac{3}{4}z^{3/2}}\left\{\frac{z^{-1/4}}{z-x^2}\left(1 - \frac{5}{48}iz^{-3/2}\right) - \frac{2iz^{1/4}}{(z-x^2)^2}\right\}. \tag{64}$$

Die Funktionen

$$\frac{1}{(aR)^{3/4}}\varphi_2 \quad \text{und} \quad f_2$$

erhält man daraus, wenn man nur $+i$ durch $-i$ ersetzt. Geht man mit diesen Ausdrücken in die Gleichung (21) ein, so erhält man eine sehr lange, aber nicht unübersichtliche Gleichung, die für kleine aR keine instabilen Wurzeln mehr hat. Diese Gleichung ist trotzdem nicht zur Berechnung der kritischen Zahl geeignet. Mit fallendem aR fallen nämlich die vorkommenden z-Werte rasch und nähern sich der reellen Achse (s. Gleichung (34)); anderseits wächst x^2 auf der reellen Achse, so daß die Wurzeln immer näher an den Punkt x^2 heranrücken, wo die Entwicklung versagt. Die Reihe (63) konvergiert sehr gut und ist bis zu Werten $z = 2$ sicher zu benutzen; die Reihe (64) konvergiert aber sehr schlecht, so daß $z - x^2$ sicher keine so kleinen Werte mehr annehmen darf.

Daraus folgt, daß unsere Entwicklungen nur brauchbar sind, wenn die vorkommenden z-Werte erheblich größer als x^2 sind. Für diesen Fall ist es aber nicht nötig, die Ausdrücke (63) und (64) zu benutzen; man erleichtert sich die rechnerische Arbeit bedeutend, wenn man erst nach Potenzen von x^2/z entwickelt und die Glieder mit $(x^2/z)^2$ wegläßt.

Nun ist

$$z \sim (aR)^{1/2} \quad \text{und} \quad x^2 = \frac{a^2}{(aR)^{3/2}},$$

also, da wir uns nur für den Bereich instabiler Schwingungen, d. h. für $a < 2{,}4$ interessieren,

$$\frac{x^2}{z} \sim z^{-3}.$$

Da die Entwicklungen (63) und (64) nach Potenzen von $z^{-2/3}$ gehen, könnte man erwarten, daß in zweiter Ordnung x^2/z noch gar keine Rolle spielt. Die Durchführung zeigt jedoch, daß, solange x^2/z vernachlässigt wird, eine Änderung der Wurzeln gegenüber der ersten Näherung nicht herauskommt, auch nicht, wenn man zu höheren Gliedern als denen mit $z^{-2/3}$ fortschreitet.

Aus der bekannten semikonvergenten Reihe der Zylinderfunktionen in Gleichung (22) und der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 f}{dz^2} = -\frac{1}{(\alpha R)^{2/3}} \varphi$$

erhält man nämlich

$$\frac{1}{(\alpha R)^{1/3}} \varphi_1 = e^{i\frac{2}{3}z^{3/2}} z^{-1/4}(1 - 0{,}104\, i z^{-3/2} - 0{,}0835\, z^{-3} + 1{,}15\, i z^{-9/2}),$$

$$f_1 = e^{i\frac{2}{3}z^{3/2}} z^{-1/4}(1 - 2{,}104\, i z^{-3/2} - 7{,}79\ z^{-3} + 41{,}8\, i z^{-9/2})$$

und daraus

$$\frac{df_1}{dz} = e^{i\frac{2}{3}z^{3/2}} i z^{-1/4}(1 - 0{,}854\, i z^{-3/2} - 2{,}00\, z^{-3} + 8{,}7\, i z^{-9/2}), \tag{65}$$

$$F_1 = e^{i\frac{2}{3}z^{3/2}} i z^{1/4}\ (1 - 0{,}854\, i z^{-3/2} - 2{,}00\, z^{-3} + 8{,}7\, i z^{-9/2}). \tag{66}$$

Aus der Gleichheit der beiden Klammern in (65) und (66) folgt aber, daß durch Mitberücksichtigung der höheren Glieder nur jeder Summand in Gleichung (21) — außer dem letzten, der wegfällt — mit demselben Faktor multipliziert wird; die Wurzeln von (21) werden daher nicht geändert.

Lautet daher die Gleichung (21) in erster Näherung ($x^2/z = 0$ und $z^{-3/2} = 0$)

$$\Phi_0 = 0,$$

so erhält sie bei weiterer Entwicklung die Form

$$\Phi_0(1 + a z^{-3/2} + \ldots) + \frac{x^2}{z}(b + c z^{-3/2} + \ldots) + \ldots = 0. \tag{67}$$

Solange wir die Glieder mit $z^{-3/2}$ vernachlässigen, bleiben wir vollkommen im Rahmen der Rechnungen von § 5. Eine Näherung darüber hinaus erhalten wir erst in der Gestalt

$$\Phi_0 + \frac{x^2}{z}(b + c z^{-3/2} - a b z^{-3/2}) = 0\ . \tag{68}$$

Aus dieser schematischen Darstellung folgt, daß wir in der Entwicklung bis zur Größenordnung $z^{-3/2}$ gehen müssen, daß aber

nur die Glieder mit $z^{-3/4}$, x^2/z und $x^2/z \cdot z^{-3/4}$ von Bedeutung sind.

Wir setzen daher nun:

$$(69)\quad f_1 = e^{i\frac{1}{2}x^{3/2}} z^{-1/4}\left\{1 - 2{,}104\, i z^{-3/4} + \frac{x^2}{z}(1 - 6{,}104\, i z^{-3/4})\right\},$$

was durch Entwicklung aus (64) erhalten werden kann. Dann werden

$$(70)\quad \frac{df_1}{dz} = e^{i\frac{1}{2}x^{3/2}} i z^{-1/4}\left\{1 - 0{,}854\, i z^{-3/2} + \frac{x^2}{z}(1 - 3{,}854\, i z^{-3/2})\right\},$$

$$(71)\quad F_1 = e^{i\frac{1}{2}x^{3/2}} i z^{1/4}\left\{1 - 0{,}854\, i z^{-3/2} - i\frac{x^2}{z} z^{-3/2}\right\}.$$

Da df_2/dz und F_2 die konjugiert komplexen Ausdrücke zu (70) und (71) sind, erhalten wir weiter:

$$\begin{aligned}
&F_1(0)\cdot F_2(1) - F_2(0)\cdot F_1(1)\\
&\quad = 2i\,\mathfrak{Im}\left[e^{i\frac{2}{3}(x_0^{3/2} - x_1^{3/2})} z_0^{1/4} z_1^{1/4}(1 - 0{,}854\, i z_0^{-3/2} - i x^2 z_0^{-3/2})\right.\\
&\qquad \left.(1 + 0{,}854\, i z_1^{-3/2} + i x^2 z_1^{-3/2})\right]\\
&\quad = 2i\,\mathfrak{Im}\left[e^{i\frac{2}{3}(x_0^{3/2} - x_1^{3/2})} z_0^{1/4} z_1^{1/4}(1 - 0{,}854\, i(z_0^{-3/2} - z_1^{-3/2})\right.\\
&\qquad \left.- i x^2 (z_0^{-3/2} - z_1^{-3/2}))\right]\\
&\quad = 2i z_0^{1/4} z_1^{1/4}\left[\sin\tfrac{2}{3}(z_0^{3/2} - z_1^{3/2}) + \cos\tfrac{2}{3}(z_0^{3/2} - z_1^{3/2})\right.\\
&\qquad \left.(-0{,}854\,(z_0^{-3/2} - z_1^{-3/2}) - x^2(z_0^{-3/2} - z_1^{-3/2}))\right].
\end{aligned}$$

Wir vereinfachen diesen Ausdruck durch Einführung von Polarkoordinaten in der z-Ebene:

$$z_0 = r\, e^{i\varphi} \qquad z_1 = r\, e^{-i\varphi}.$$

Dann werden

$$\begin{aligned}
z_0^n z_1^n &= r^{2n}\\
z_0^n - z_1^n &= 2i r^n \sin n\varphi\\
z_0^n + z_1^n &= 2 r^n \cos n\varphi
\end{aligned}$$

und daher

$$(72)\quad \left\{\begin{aligned}
&F_1(0)\,F_2(1) - F_2(0)\,F_1(1)\\
&\quad = -2 r^{1/2}\left[\mathfrak{Sin}\left(\tfrac{4}{3} r^{3/2} \sin\frac{3\varphi}{2}\right) + \mathfrak{Cof}\left(\tfrac{4}{3} r^{3/2} \sin\frac{3\varphi}{2}\right)\right.\\
&\qquad \left.\cdot r^{-3/2}\left(1{,}708 \sin\frac{3\varphi}{2} + \frac{x^2}{r}\cdot 2 \sin\frac{5\varphi}{2}\right)\right],
\end{aligned}\right.$$

ebenso:

$$
\begin{aligned}
&\left(\frac{df_1}{dz}\right)_0\left(\frac{df_2}{dz}\right)_1-\left(\frac{df_2}{dz}\right)_0\left(\frac{df_1}{dz}\right)_1\\
&\quad=2i\,\mathfrak{Im}\left[e^{i\frac{3}{4}(z_0^{3/2}-z_1^{3/2})}z_0^{-3/4}z_1^{-3/4}\{1-0{,}854\,iz_0^{-3/2}\right.\\
&\qquad+x^2z_0^{-1}-3{,}854\,ix^2z_0^{-3/2}\}\cdot\{1+0{,}854\,iz_1^{-3/2}+x^2z_1^{-1}\\
&\qquad\left.+3{,}854\,ix^2z_1^{-3/2}\}\right]\\
&\quad=-2r^{-3/2}\left[\mathfrak{Sin}\left(\frac{4}{3}r^{3/2}\sin\frac{3\varphi}{2}\right)\left(1+2\frac{x^2}{r}\cos\varphi\right)\right.\\
&\qquad+\mathfrak{Cof}\left(\frac{4}{3}r^{3/2}\sin\frac{3\varphi}{2}\right)r^{-3/2}\left(1{.}708\sin\frac{3\varphi}{2}+7{,}71\frac{x^2}{r}\sin\frac{5\varphi}{2}\right.\\
&\qquad\left.\left.+1{,}708\frac{x^2}{r}\cdot\sin\frac{\varphi}{2}\right)\right].
\end{aligned}
\tag{73}
$$

$$
\begin{aligned}
&\left\{F_1(0)\left(\frac{df_2}{dz}\right)_1-F_2(1)\left(\frac{df_1}{dz}\right)_0\right\}-\left\{F_2(0)\left(\frac{df_1}{dz}\right)_1-F_1(1)\left(\frac{df_2}{dz}\right)_0\right\}\\
&\quad=2i\,\mathfrak{Im}\left[e^{i\frac{3}{4}(z_0^{3/2}-z_1^{3/2})}z_0^{-3/4}z_1^{-3/4}\{z_0(1-0{,}854\,iz_0^{-3/2}\right.\\
&\qquad-ix^2z_0^{-3/2})(1+0{,}854\,iz_1^{-3/2}+x^2z_1^{-1}+3{,}854\,ix^2z_1^{-3/2})\\
&\qquad-z_1(1+0{,}854\,iz_1^{-3/2}+ix^2z_1^{-3/2})(1-0{,}854\,iz_0^{-3/2}\\
&\qquad\left.+x^2z_0^{-1}-3{,}854\,ix^2z_0^{-3/2})\}\right]\\
&\quad=-2r^{-3/2}\left[\mathfrak{Sin}\left(\frac{4}{3}r^{3/2}\sin\frac{3\varphi}{2}\right)\cdot\frac{i\alpha}{x}\left(1+2\frac{x^2}{r}\cos\varphi\right)\right.\\
&\qquad+\mathfrak{Cof}\left(\frac{4}{3}r^{3/2}\sin\frac{3\varphi}{2}\right)\cdot r^{-3/2}\left(1{,}708\sin\frac{3\varphi}{2}\cdot\frac{i\alpha}{x}\right.\\
&\qquad\left.\left.+ix^2\,2\cos\frac{3\varphi}{2}-ix^2\cdot7{,}71\cos\frac{7\varphi}{2}+ix^2\cdot1{,}708\cos\frac{\varphi}{2}\right)\right].
\end{aligned}
\tag{74}
$$

Der letzte Summand der Gleichung (21),

$$F_1(0)\left(\frac{df_2}{dz}\right)_0\ldots,$$

enthält keine Faktoren

$$\begin{matrix}\mathfrak{Cof}\\ \mathfrak{Sin}\end{matrix}\left(\frac{4}{3}r^{3/2}\sin\frac{3\varphi}{2}\right);$$

er ist, da r groß ist, und $\sin 3\varphi/2$ im betrachteten Bereich nicht klein wird, gegenüber den anderen Gliedern zu vernachlässigen. Auch wird

$$\mathfrak{Cof}\left(\frac{4}{3}r^{3/2}\sin\frac{3\varphi}{2}\right)=\mathfrak{Sin}\left(\frac{4}{3}r^{3/2}\sin\frac{3\varphi}{2}\right)$$

zu setzen sein, und dieser Faktor aus der Gleichung heraustreten. Wir erhalten schließlich durch Einsetzen der Ausdrücke (72), (73) und (74) in (21), wenn wir die Glieder gleich nach dem Schema (67) anordnen:

$$\begin{aligned}(75)\quad &\Big\{[(x^2r^2+1)\,\mathfrak{Sin}\,\alpha-\alpha\,\mathfrak{Cof}\,\alpha]\left(1+r^{-3/2}\cdot 1{,}708\sin\frac{3\varphi}{2}\right)\\ &+\frac{x^2}{r}\Big[2\cos\varphi\,(\mathfrak{Sin}\,\alpha-\alpha\,\mathfrak{Cof}\,\alpha)+r^{-3/2}\Big\{\Big(x^2r^2\cdot 2\sin\frac{5\varphi}{2}\\ &+7{,}71\sin\frac{5\varphi}{2}+1{,}708\sin\frac{\varphi}{2}\Big)\,\mathfrak{Sin}\,\alpha-\frac{\alpha\,\mathfrak{Cof}\,\alpha}{\sin\varphi}\Big(\cos\frac{3\varphi}{2}\\ &+0{,}854\cos\frac{\varphi}{2}-3{,}854\cos\frac{7\varphi}{2}\Big)\Big\}\Big]=0\,.\end{aligned}$$

Die erste Näherung ist durch die erste eckige Klammer gegeben; in den Rechnungen von § 5 ist aber auch noch das erste Glied mit x^2/r berücksichtigt; die Abweichung von dem Verhalten reibungsloser Flüssigkeiten rührt nur von den Gliedern mit $r^{-3/2}$ her. Berücksichtigen wir nun noch, daß

$$2r\sin\varphi=(a\,R)^{1/2}\,,$$

also

$$x^2r^2=\frac{a^3}{4\sin^2\varphi}\,,$$

so werden die einzelnen Glieder in der schematischen Form (68) unserer Gleichung:

$$(76)\qquad \Phi_0=\left(\frac{a^3}{4\sin^2\varphi}+1\right)\mathfrak{Sin}\,\alpha-\alpha\,\mathfrak{Cof}\,\alpha$$

$$(77)\qquad b=2\cos\varphi\,(\mathfrak{Sin}\,\alpha-\alpha\,\mathfrak{Cof}\,\alpha)$$

$$\begin{aligned}(78)\quad c-ab=&\left(a^2\cdot\frac{\sin\frac{5\varphi}{2}}{2\sin^2\varphi}+7{,}71\sin\frac{5\varphi}{2}+1{,}708\sin\frac{\varphi}{2}\right)\\ &\mathfrak{Sin}\,\alpha-\frac{1}{\sin\varphi}\Big(\cos\frac{3\varphi}{2}+0{,}854\cos\frac{\varphi}{2}\\ &-3{,}854\cos\frac{7\varphi}{2}\Big)\cdot\alpha\,\mathfrak{Cof}\,\alpha-1{,}708\sin\frac{3\varphi}{2}\\ &\cdot 2\cos\varphi\,(\mathfrak{Sin}\,\alpha-\alpha\,\mathfrak{Cof}\,\alpha)\\ =&\,(a^2A+B)\,\mathfrak{Sin}\,\alpha-C\,\alpha\,\mathfrak{Cof}\,\alpha-D(\mathfrak{Sin}\,\alpha-\alpha\,\mathfrak{Cof}\,\alpha)\,.\end{aligned}$$

Der Ausdruck (76) geht mit wachsendem φ von positiven zu negativen Werten. Der Nullpunkt gibt die erste Näherung der Hauptgleichung (75); solange $\varkappa^2/r$ vernachlässigt ist, haben wir Instabilität bei jedem positiv reellem Teil von z, also für $\varphi < 90^0$. Fig. 11 zeigt φ in Abhängigkeit von a; bei $a = 2{,}4$ wird φ gerade $= 90^0$, und zwar ist dies eine Doppelwurzel; für größere a gibt es kein reelles φ mehr.

(77) ist stets negativ; berücksichtigten wir also, in § 5 nur (76) und (77), wie es zur Annäherung an den reibungslosen Zustand geboten war, so rückten die Wurzeln gegenüber unserer jetzigen Näherung zu etwas kleinerem φ, d. h. physikalisch zu größeren logarithmischen Inkrementen der Schwingung, also zu stärker anwachsenden Schwingungen.

Ist nun (78) gleichfalls negativ, so rückt φ gegenüber der Näherung des § 5 zu noch kleineren Werten, als es den reibungslosen Flüssigkeiten entspricht; ist (78) positiv, so wird φ gegenüber den reibungslosen Flüssigkeiten größer, die Strömung also weniger instabil. Es entspräche dem physikalischen Gefühl, nur das letztere Verhalten zu erwarten; die Rechnung zeigt aber etwas anderes.

Die folgende Tabelle gibt die numerischen Werte der in (78) stehenden Funktionen von φ:

φ	A	B	C	D
55°	0,502	6,01	5,56	1,94
60°	0,333	4,71	4,71	1,71
65°	0,183	3,24	3,51	1,43
70°	0,049	1,65	2,19	1,13
75°	− 0,070	0,03	0,82	0,82
80°	− 0,176	− 1,54	− 0,53	0,52
85°	− 0,270	− 3,06	− 1,82	0,24
90°	− 0,354	− 4,24	− 2,83	0,00

Berechnet man daraus den Ausdruck (78), so erweist er sich für alle vorkommenden a zwischen $\varphi = 60^0$ und $\varphi = 80^0$ negativ. Es zeigt sich also das paradoxe Resultat, *daß für alle Störungen von* $a = 0$ *bis etwa* $a \sim 2$ *zunächst bei fallendem* R *eine noch höhere Neigung zur Instabilität vorhanden ist, als bei reibungslosen Flüssigkeiten.* Je mehr R fällt, um so mehr rückt infolge des Wachsens von $\varkappa^2$, φ zu kleineren Werten und kommt schließlich in ein Bereich, wo (78) positiv wird; doch liegt dies weit außerhalb der Gültigkeitsgrenze unserer Gleichung.

Es gelingt daher nicht, mit Hilfe dieser Näherung die kritische Zahl im Bereich $a < 2$ zu berechnen.

Unser Ergebnis ist paradox; da aber eine Strömung reibender Flüssigkeit prinzipiell etwas ganz anderes ist als eine Strömung reibungsloser Flüssigkeit, kann man es nicht als absurd ansehen; absurd wäre es wohl, wenn eine Störung in reibender

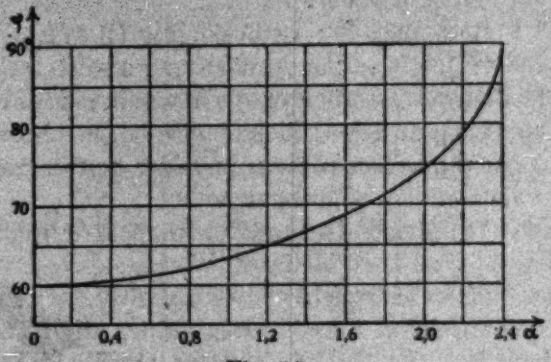


Fig. 11.

Flüssigkeit zur Instabilität führen würde, die in reibungsloser Flüssigkeit nicht dazu imstande ist. Dies ist nun nicht der Fall; Fig. 11 zeigt, daß für $a \sim 2{,}4$ φ in die Nähe von 90^0 rückt; dort aber wird (78) positiv; solche Störungen zeigen also das besprochene paradoxe Verhalten nicht. Wir können sogar in diesem Bereich die kritische Zahl berechnen:

Wir entwickeln zu diesem Zweck in (75) die trigonometrischen Funktionen in der Umgebung von $\varphi = 90^0$, setzen also

$$\varphi = 90^0 - \varepsilon ,$$

dann wird

$$\cos\varphi = \varepsilon \qquad \sin\frac{\varphi}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 - \frac{\varepsilon}{2}\right) \quad \text{usw.}$$

$$r = \frac{(aR)^{1/3}}{2\sin\varphi} = \frac{(aR)^{1/3}}{2}\left(1 + \frac{\varepsilon^2}{2}\right) .$$

Entwickeln wir die Ausdrücke (76) und (77), so erhalten wir:

$$(79) \qquad \Phi_0 = \left(\frac{a^2}{4} + 1\right) \mathfrak{Sin}\, a - a\, \mathfrak{Cof}\, a + \varepsilon^2 \frac{a^2}{4} \mathfrak{Sin}\, a$$

$$(80) \qquad b = \varepsilon \cdot 2(\mathfrak{Sin}\, a - a\, \mathfrak{Cof}\, a) .$$

Bleiben wir im Rahmen des § 5, indem wir (78) vernachlässigen, so ergibt sich:

$$(81)\quad \begin{cases} \varepsilon^2 \cdot \frac{\alpha^3}{4} \operatorname{Sin} \alpha + \left(\frac{\alpha^3}{4} + 1\right) \operatorname{Sin} \alpha - \alpha \operatorname{Cos} \alpha \\ \qquad + \varepsilon \cdot 4 \frac{\varkappa^2}{(\alpha R)^{1/3}} (\operatorname{Sin} \alpha - \alpha \operatorname{Cos} \alpha) = 0 \end{cases}$$

$$(82)\quad \varepsilon = \frac{4}{\alpha^3}\left(\alpha \operatorname{Cotg} \alpha - 1\right) \cdot \frac{2\varkappa^2}{(\alpha R)^{1/3}} \pm \frac{2}{\alpha} \sqrt{\alpha \operatorname{Cotg} \alpha - 1 - \frac{\alpha^2}{4}}$$

also in Übereinstimmung mit früher stets zwei reelle Werte von ε.

Berücksichtigen wir aber (78), so kommt davon in erster Ordnung nur das Glied ohne ε in Betracht; dieses ist:

$$(83)\quad c - ab = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{-\left(\frac{\alpha^2}{2} + 6{,}00\right) \operatorname{Sin} \alpha + 4{,}00\, \alpha \operatorname{Cos} \alpha\right\}.$$

Das von ε freie Glied in (81) wird nun vermehrt durch das Glied

$$+ \frac{\varkappa^2}{r} r^{-1/3} (c - ab) = \frac{2\alpha}{R} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{(\alpha R)^{1/3}} (c - ab).$$

Unter der Wurzel in (82) erscheint der Ausdruck:

$$(84)\quad \alpha \operatorname{Cotg} \alpha - 1 - \frac{\alpha^2}{4} + \frac{4\alpha^{1/3}}{R^{2/3}}\left(\frac{\alpha^2}{2} + 6{,}00 - 4{,}00\, \alpha \operatorname{Cotg} \alpha\right).$$

Der Klammerausdruck ist für $\alpha > 2$ negativ; daher geht der Radikant in (82), wenn R fällt, von positiven zu negativen Werten über. Dann wird aber ε komplex; es gibt also keine reellen φ mehr, welche unsere Hauptgleichung lösen. Je mehr man die Wurzel als von erster Ordnung gegenüber dem Glied mit $\varkappa^2/(\alpha R)^{1/3}$ ansehen kann, um so mehr wird ε rein imaginär und damit der reelle Teil von $z_{0,1}$ Null. Das bedeutet physikalisch, daß die Schwingung gedämpft und in ihrem Charakter den in § 5 beschriebenen Schwingungen mit großem α ähnlich ist. *Somit gibt das Verschwinden des Ausdrucks* (84) *eine Abschätzung für die kritische Zahl.* Die folgende Tabelle gibt einige Zahlenwerte:

α	$\alpha \operatorname{Cotg} \alpha - 1 - \frac{\alpha^2}{4}$	$\frac{\alpha^2}{2} + 6{,}00 - 4{,}00\, \alpha \operatorname{Cotg} \alpha$	$R_\varkappa$
2,4	0,000	− 0,88	∞
2,35	0,0125	− 0,81	54
2,30	0,0242	− 0,74	32
2,25	0,0350	− 0,67	24
2,20	0,0442	− 0,60	19

Die Abschätzung dürfte bei $a = 2{,}85$ gut sein, vielleicht auch noch bei $a = 2{,}80$; bei den anderen wird $(a\,R)^{1/2}$ bereits zu klein. Wir sehen also, daß *sich die kritischen Zahlen in der Größenordnung gut an die in § 6 gerechneten für kleine a an-*

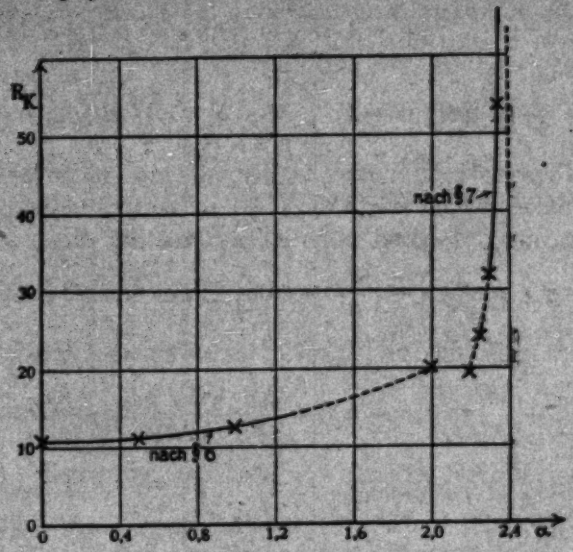


Fig. 12.

schließen (s. Fig. 12). In der Lücke, welche wir im Bereich zwischen $a = 1$ und $a = 2{,}8$ lassen mußten, werden kaum andere Werte auftreten; wir sind daher wohl berechtigt, den in § 6 gefundenen kritischen Wert $R_* = 11$ als den niedrigsten anzusehen.

§ 8. Die Oberschwingungen.

Bezüglich der Oberschwingungen, von welchen in den drei letzten Paragraphen nicht die Rede war, können wir uns hier sehr kurz fassen; denn ihre Diskussion geht in nichts über die frühere Arbeit hinaus.

Wir sahen, daß die zu den Oberschwingungen gehörigen z-Werte für kleine $a\,R$ in unmittelbarer Nähe der negativ reellen z-Achse liegen; diese Achse bildet die Grenze der Gebiete II und III auf der z-Ebene, in welchen die Ausdrücke für die Zylinderfunktionen verschieden lauten (Fig. 4). Infolge des in § 2 der früheren Arbeit Gesagten werden dieselben Funktionen für das Argument z_1 anders ausgedrückt als für

das Argument z_0. Wir müssen hier ganz in der gleichen Weise vorgehen, wie bei den Formeln (28) in § 3 der früheren Arbeit. Danach werden

$$\frac{1}{(\alpha R)^{2/3}}\varphi_1(0)=z_0^{-1/4}e^{i\frac{3}{4}z_0^{3/2}} \qquad \frac{1}{(\alpha R)^{2/3}}\varphi_1(1)=z_1^{-1/4}\left(e^{i\frac{3}{4}z_1^{3/2}}+ie^{-i\frac{3}{4}z_1^{3/2}}\right)$$

$$\frac{1}{(\alpha R)^{2/3}}\varphi_2(0)=z_0^{-1/4}\left(e^{i\frac{3}{4}z_0^{3/2}}-ie^{-i\frac{3}{4}z_0^{3/2}}\right) \qquad \frac{1}{(\alpha R)^{2/3}}\varphi_2(1)=z_1^{-1/4}e^{i\frac{3}{4}z_1^{3/2}}$$

Wir haben daher in der Gleichung (21) anstatt der Ausdrücke (32) die folgenden einzusetzen:

$$(35)\quad \begin{cases} F_1(0)=iz_0^{1/4}e^{i\frac{3}{4}z_0^{3/2}} & F_1(1)=iz_1^{1/4}\left(e^{i\frac{3}{4}z_1^{3/2}}-ie^{-i\frac{3}{4}z_1^{3/2}}\right) \\ F_2(0)=iz_0^{1/4}\left(e^{i\frac{3}{4}z_0^{3/2}}+ie^{-i\frac{3}{4}z_0^{3/2}}\right) & F_2(1)=iz_1^{1/4}e^{i\frac{3}{4}z_1^{3/2}} \end{cases}$$

$$(36)\quad \begin{cases} \left(\frac{df_1}{dz}\right)_0=\frac{iz_0^{1/4}}{z_0-x^2}e^{i\frac{3}{4}z_0^{3/2}} & \left(\frac{df_1}{dz}\right)_1=\frac{iz_1^{1/4}}{z_1-x^2}\left(e^{i\frac{3}{4}z_1^{3/2}}-ie^{-i\frac{3}{4}z_1^{3/2}}\right) \\ \left(\frac{df_2}{dz}\right)_0=\frac{iz_0^{1/4}}{z_0-x^2}\left(e^{i\frac{3}{4}z_0^{3/2}}+ie^{-i\frac{3}{4}z_0^{3/2}}\right) & \left(\frac{df_2}{dz}\right)_1=\frac{iz_1^{1/4}}{z_1-x_2}e^{i\frac{3}{4}z_1^{3/2}} \end{cases}$$

Daraus folgt die Gleichung

$$(37)\quad \left\{\left[\left\{1+\frac{1}{x^2(z_0-x^2)(z_1-x^2)}\right\}\operatorname{Sin}\alpha+\frac{i}{\alpha}\left\{\frac{1}{z_1-x^2}-\frac{1}{z_0-x^2}\right\}\operatorname{Cos}\alpha\right]\right.$$
$$\left.\cdot\left[2\sin\tfrac{1}{3}\left(z_0^{3/2}-z_1^{3/2}\right)+e^{-i\frac{1}{3}(z_0^{3/2}+z_1^{3/2})}\right]=0\right.$$

Die erste Klammer ist dieselbe, wie in (33); daraus folgt, daß die Diskussion der ersten Oberschwingung in § 5 auch zurecht besteht, wenn z_0 und z_1 in den Gebieten II und III liegen.

Die Wurzeln der zweiten Klammer haben alle Eigenschaften der Wurzeln in der früheren Arbeit. Für kleine αR, wenn z_0 und z_1 in der Nähe der negativ reellen z-Achse liegen, wird der Summand $e^{-i\frac{3}{4}(z_0^{3/2}+z_1^{3/2})}$ sehr klein, und wir kommen auf die Gleichung (29) zurück. Für größere αR rücken z_0 und z_1 tiefer in die Gebiete II und III der Fig. 4 hinein. Es können dann 2 Fälle eintreten: Entweder sind z_0 und z_1 konjugiert komplex, dann bleibt der Sinus von der Größenordnung 1, und die Schwingungen gehören dem 2. Typus an; oder das Argu-

ment des Sinus wird komplex; dann überwiegt entweder $e^{i\frac{4}{3}(z_0^{3/2}-z_1^{3/2})}$ bei weitem $e^{-i\frac{4}{3}(z_0^{3/2}-z_1^{3/2})}$ oder umgekehrt. Dann haben wir den 3. Typus von Schwingungen, bei welchem sich die ganze Schwingung mit wachsendem $a\,R$ mehr und mehr in eine bestimmte Schicht konzentriert. Die Gleichungen lauten dann

$$(88)\quad \left\{ \begin{array}{l} \\ \text{und} \\ \\ \end{array} \right. \begin{array}{l} e^{i\frac{4}{3}z_0^{3/2}} = -i \\ \\ e^{i\frac{4}{3}z_1^{3/2}} = +i. \end{array}$$

Sie stimmen vollständig überein mit den Gleichungen (87) und (88) in § 4 der alten Arbeit; nur daß diese bloß für kleine $\varkappa$ galten, die jetzigen allgemein. Für große $a\,R$ finden wir also alle Oberschwingungen unabhängig von der veränderten Grenzbedingung wieder, was nach dem Charakter des 3. Schwingungstypus auch zu erwarten war.

Es ist nun noch zu zeigen, daß wirklich die 3. und 4. Oberschwingung unseres jetzigen Systems die Rolle der früheren Grundschwingung und 1. Oberschwingung übernehmen, also für unendliche $a\,R$ zu den Werten

$$\frac{4}{3}z_0^{3/2} = \frac{3\pi}{2} \qquad \text{und} \qquad \frac{4}{3}z_1^{3/2} = \frac{5\pi}{2}$$

gehören, während die jetzige Grundschwingung und erste Oberschwingung mit wachsendem R zu kleinen Werten von $z_{0,1}$ rücken, wo die Gleichung versagt.

Dies geschieht durch numerische Verfolgung der Wurzeln. Zu diesem Zweck führen wir wieder Polarkoordinaten in der z-Ebene ein, müssen aber diesmal setzen (siehe alte Arbeit Gleichung (33)):

$$z_0 = r\,e^{i\varphi} \qquad z_1 = r\,e^{i(2\pi-\varphi)}.$$

Es wird dann:

$$(89)\quad \Phi = 2\sin\left\{\frac{4}{3}r^{3/2}\cos\frac{3\varphi}{2}\right\} + e^{\frac{4}{3}r^{3/2}\sin\frac{3\varphi}{2}} = 0.$$

Der Verlauf des Ausdrucks (89) ist in Fig. 13 für $(a\,R)^{1/2} = 1$, 1,5, 2, 2,5 und 3 dargestellt; man sieht daraus, wie die beiden ersten Wurzeln in einem Gebiet zusammenrücken, in welchem die Gleichung keine Gültigkeit mehr hat. Die anderen Wurzeln

rücken auf der reellen Achse bei größerem $(\alpha R)^{1/3}$ zusammen und gehen in die Wurzeln von (88) über.

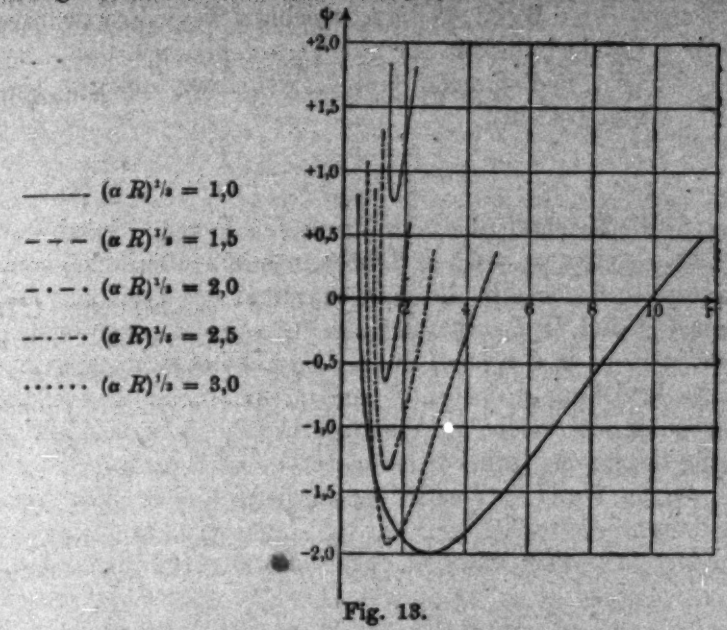


Fig. 13.

§ 9. Erzwungene Schwingungen.

Wir können den physikalischen Inhalt der vorgetragenen Theorie auch in etwas anderer Weise aussprechen, wenn wir die Störung nicht als eine freie Schwingung ansehen, deren zeitlicher Verlauf zu diskutieren ist, sondern als eine erzwungene Schwingung, deren Amplitude wir berechnen wollen. Wenn die Wand Erschütterungen ausgesetzt ist, so überträgt sie Druckkräfte auf die äußerste Schicht der Flüssigkeit; dabei ist diese äußerste Schicht aber nicht mehr die ungestörte gerade Wand, sondern irgendwie deformiert. Wir haben dann, wie in der Wellenlehre, nicht mehr 2 Grenzbedingungen an einer bestimmten Stelle, sondern 3 Grenzbedingungen an einer noch unbekannten Stelle, die eben durch die eine überschüssige Grenzbedingung bestimmt wird. An der Grenze Wand-Flüssigkeit muß 1. die Geschwindigkeitskomponente längs der Wand verschwinden, 2. die Geschwindigkeitskomponente normal zur Wand gleich der Bewegung der Wand selbst sein, 3. der Flüssigkeitsdruck gleich dem von der Wand ausgeübten Druck sein. Die erste Bedingung führt auf

(90) $$\frac{df}{d\eta} = 0$$

an der ungestörten Wand, da die Abweichung dieser Komponente von der x-Geschwindigkeit nur einen cos-Fehler bedeutet. Die beiden andern Bedingungen lauten, wenn der Index w sich auf die Wand bezieht,

(91) $$\begin{aligned} p &= p_w \\ f &= f_\tau \end{aligned}$$

Nun gibt die Beschaffenheit der Wand eine Beziehung zwischen p_w und f_τ — etwa $p_w + c f_\tau = 0$, aber möglicherweise auch komplizierter —; ferner gibt die Hydrodynamik die Beziehung (10) zwischen p und f; daraus folgt eine Grenzbedingung — etwa $p + c f = 0$ —, in der nur f mit seinen Ableitungen vorkommt.

Die Beziehung zwischen p_w und f_τ und damit die richtige Grenzbedingung, welche die Wandbeschaffenheit berücksichtigt, ist unbekannt; der früher behandelte Grenzfall entsprach einer ganz starren Wand — $c = \infty$ —, der jetzige einer ganz leicht beweglichen — $c = 0$.

Nun setzen wir p_w und f_τ als gegebene äußere Störungen gleich

(92) $$1 \cdot e^{i(\beta_0 \tau - \alpha t)}$$

an, wobei β_0 eine rein reelle Konstante ist. Mit den Bezeichnungen des § 8 wird dann eine Bewegung, welche (90) erfüllt und (91) im früheren Grenzfall gerecht wird, dargestellt durch

(93) $$f = \frac{\left(f_1^*(0) - f_1^*(1)\right) f_2^*(\eta) - \left(f_2^*(0) - f_2^*(1)\right) f_1^*(\eta)}{f_1^*(0) f_2^*(1) - f_2^*(0) \cdot f_1^*(1)} .$$

Da es kein reelles β_0 gibt, für welches der Nenner in (93) verschwindet, wird f in allen Fällen für alle η einen endlichen Wert haben und je nach der Größe von α und R eine Bewegung vom 1., 2., oder 3. Typus darstellen.

Im Grenzfall dieser Arbeit, in welchem an den beiden Wänden

$$p = 1\, e^{i(\beta_0 \tau - \alpha t)}$$

ein muß, wird:

94 $$f = \frac{\left(F_1^*(0) - F_1^*(1)\right) f_2^*(\eta) - \left(F_2^*(0) - F_2^*(1)\right) f_1^*(\eta)}{F_1^*(0) F_2^*(1) - F_2^*(0) F_1^*(1)} .$$

Der Nenner dieses Ausdrucks wird aber dann Null, wenn $\beta_0 = \alpha/2$, wenn sich also die Störung mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit fortpflanzt, wenn ferner $\alpha < 2{,}4$ und R den zu dem betreffenden α gehörigen kritischen Wert hat.

In diesem Falle führt eine unendlich kleine Erschütterung der Wände zu einer endlichen Bewegung im Innern der Flüssigkeitsströmung und somit zur Entstehung der Turbulenz.

Jede beliebige Störung des Druckes an der Wand, die mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit fortschreitet, kann in Partialschwingungen (92) zerlegt werden. Bei bestimmter Reynoldsscher Zahl wird aber der Ausdruck (94) nur für ein bestimmtes α unendlich. Man könnte also nach dieser Auffassung erwarten, daß bei bestimmtem R nur Störungen von bestimmter räumlicher Frequenz herausgehoben werden, daß also in der turbulenten Strömung ganz bestimmte periodische Erscheinungen hervortreten; solche periodische Erscheinungen sind ja in den Kármánschen Wirbelstraßen[1]) bekannt, welche sich hinter festen Körpern in der Flüssigkeit ausbilden. Stellt man sich vor, daß auch die Turbulenz bei Strömungen die Form solcher Wirbelstraßen annimmt, so kann man auch verstehen, daß der Widerstand nicht einfach proportional dem Quadrat der Strömungsgeschwindigkeit geht. Nach v. Kármán ist der Widerstand nämlich $\sim v^2/\alpha$; nach unsrer Auffassung wäre aber α nicht konstant, wie bei der Bewegung hinter festen Körpern, sondern um so größer, je größer R ist. Danach müßte der Widerstandskoeffizient bei wachsendem R fallen, was tatsächlich der Fall ist.

Zusammenfassung.

1. Früher wurde die Stabilität einer laminaren Strömung reibender Flüssigkeit gegen eine unendlich kleine Schwingung, die an der Wand verschwindet, festgestellt.

2. Nun wird eine von der Wand ausgehende Störung behandelt; dabei ist es nicht eindeutig, welche Grenzbedingung eine solche Störung an der Wand erfüllen muß. Die frühere wird als der eine Grenzfall — unendlich widerstehende Wand — angesehen; der entgegengesetzte Grenzfall — unendlich nachgiebige Wand — wird durch die Grenzbedingung verschwindenden Drucks gegeben. Dieser Fall wird durchgeführt. Dabei kann man die Störung als freie oder als erzwungene Schwingung auffassen.

---

1) Th. von Kármán u. H. Rubach, Phys. Zeitschrift, 13. Jahrgang 1912. p. 49.

3. Es zeigt sich dabei absolute Stabilität der Hauptströmung bei kleiner Reynoldsscher Zahl, Instabilität bei großer Reynoldsscher Zahl, wenn die räumliche Frequenz α der Störung nicht einen Grenzwert ($\alpha = 2{,}4$) übersteigt, also Instabilität gegen Störungen von großer Wellenlänge.

4. Die kritische Reynoldssche Zahl hängt von α ab; sie liegt um so tiefer, je kleiner α ist; ihr kleinster Wert ist 11. Daß dieser Wert unter dem beobachteten (~ 400) liegt, entspricht dem Charakter des Ansatzes, der einen Grenzfall darstellt.

5. Der Verlauf der Stromlinien wird beschrieben: Bei kleiner Reynoldsscher Zahl ergibt sich ein System von Schwingungen, wie bei der ruhenden Flüssigkeit; die Strömung führt als Ganzes eine Grundschwingung aus, in ein- und mehrfacher Unterteilung Oberschwingungen. Bei großer Reynoldsscher Zahl verlaufen die Schwingungen genau wie in einer reibungslosen Flüssigkeit; nur in einer Grenzschicht, die mit wachsender Reynoldsscher Zahl immer kleiner wird, weicht die Bewegung so davon ab, daß die Grenzbedingungen richtig erfüllt sind.

6. Bei kleiner Reynoldsscher Zahl weicht das hier beschriebene System physikalisch nicht von dem im anderen Grenzfall errechneten ab; bei großer Reynoldsscher Zahl übernimmt aber die 2. Oberschwingung die Rolle der Grundschwingung im anderen Grenzfall. Die 2. und die höheren Oberschwingungen stellen Bewegungen dar, die mit wachsender Reynoldsscher Zahl mehr und mehr in bestimmten Strömungsschichten konzentriert sind. Die Grundschwingung und erste Oberschwingung geben ein ähnliches Bild bei großer Frequenz der Störung, bei $\alpha < 2{,}4$ hingegen sind sie Schwingungen der ganzen Strömung, von welchen die eine im Sinn des Geschwindigkeitsanstiegs in der Hauptströmung verzerrt und gedämpft ist, die andere im entgegengesetzten Sinn verzerrt ist, der Hauptströmung gewissermaßen widerstrebt und zur Instabilität führt.

7. Bei großen Reynoldsschen Zahlen findet man das paradoxe Ergebnis, daß die instabilisierende Störung unter Umständen auf einer reibenden Flüssigkeit stärker anwächst als auf einer reibungslosen. Aber nie kann eine Störung die reibende Strömung instabil machen, die nicht auch bei reibungsloser Flüssigkeit dazu imstande ist.

(Eingegangen 14. März 1919.)

3. *Die Rolle des Kristallwassers und die Struktur der Alaune. (Antwort an Hrn. L. Vegard); von Clemens Schaefer und Martha Schubert.*

In diesen Annalen[1]) haben wir vor kurzem einige Bemerkungen veröffentlicht, die sich auf eine gleichnamige Arbeit der Herren Vegard und Schjelderup[2]) beziehen. Einerseits haben wir darin ein auf die Rolle des Kristallwassers bezügliches Resultat dieser Herren für uns reklamiert, anderseits Zweifel an der Richtigkeit des von ihnen angegebenen Alaunmodells begründet. Darauf hat Hr. Vegard kürzlich geantwortet.[3])

Er gesteht zu, daß wir bezüglich des Kristallwassers „eine ähnliche Ansicht“[4]) geäußert haben, lehnt jedoch die Anerkennung unserer Priorität ab, da er „in den ausgeführten Versuchen keinen Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung“ habe finden können. Er referiert dann kurz die Ergebnisse unserer Arbeit „Zum optischen Verhalten des Kristallwassers“[5]) und knüpft nun seinerseits daran kritische Bemerkungen über die Sicherheit unserer Resultate.

Schließlich hält Hr. Vegard sein Alaunmodell aufrecht; er anerkennt zwar, daß, worauf wir hingewiesen hatten, keine konstante SO_4-Gruppe in demselben auftritt, er erklärt sogar, eine solche sei mit seinen und Schjelderups Messungen unverträglich, — und geht nun seinerseits dazu über, die Resultate unserer weiteren Arbeit „Kurzwellige ultrarote Eigenfrequenzen der Sulfate und Karbonate“[6]), aus denen die Existenz

1) Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. 55. p. 397. 1918 (im folgenden als Arbeit III zitiert).

2) L. Vegard u. Schjelderup, ibid. 54. p. 146. 1917.

3) L. Vegard, ibid. 58. p. 291. 1919.

4) Wieso nur „ähnlich“? Unser Resultat ist dem Vegard-Schjelderupschen nicht nur ähnlich, sondern mit demselben identisch!

5) Cl. Schaefer u. M. Schubert, ibid. 50. p. 339. 1916 (Arbeit II).

6) Cl. Schaefer u. M. Schubert, ibid. 50. p. 283. 1916 (Arbeit I).

einer SO_4-Gruppe bei den Sulfaten deutlich hervorgeht, zu bezweifeln.

Diese Sachlage zwingt uns zu unserem Bedauern zu einer nochmaligen kurzen Darlegung.

I. Die Kristallstruktur der Alaune, die Existenz einer SO_4-Gruppe.

Diese Frage läßt sich verhältnismäßig kurz erledigen.

Denn wie oben erwähnt, erkennt Hr. Vegard die von uns hervorgehobene Tatsache, daß in seinem Modell eine konstante SO_4-Gruppe gar nicht auftritt, ausdrücklich als richtig an; er bekräftigt sie sogar, indem er behauptet, eine solche sei mit seinen Messungen unverträglich. In diesem letzteren Punkte ist nun Hr. Vegard zweifellos im Irrtum; denn fast gleichzeitig mit unserer Kritik — aber gänzlich unabhängig davon — hat Hr. Niggli[1]) die genannte Arbeit der Herren Vegard und Schjelderup zum Ausgangspunkte einer eindringenden Untersuchung gemacht. Er kommt dabei zu dem Resultat, einerseits, daß das Vegard-Schjelderupsche Alaunmodell falsch ist — genau wie wir es behauptet haben —, anderseits zeigt er, über uns hinausgehend, daß die Annahme einer konstanten SO_4-Gruppe mit Vegards Messungen durchaus vereinbar ist und gibt dann das richtige Alaunmodell an.

Hr. Vegard hat diese Arbeit des Hrn. Niggli offenbar nicht gekannt, sonst würde er seine jetzige Behauptung nicht haben machen können.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, bezweifelt Hr. Vegard — notgedrungen, da er die Richtigkeit unserer Kritik an seinem Alaunmodell nicht zugeben will —, daß aus unsern Messungen an den Sulfaten die Existenz einer SO_4-Gruppe hervorgehe.

Die Tatsachen, auf die wir unsere Behauptung stützen, sind die folgenden: *Alle Sulfate besitzen bei etwa 9 μ und 16 μ Stellen selektiver Reflexion. Die Lage dieser Maxima ist fast völlig unabhängig vom Metallion.* Daher können sie nicht — wie Hr. Vegard uns irrtümlich unterschiebt — Schwingungen des ganzen (als starr gedachten) SO_4-Ions gegen das Metallion zukommen, weil in diesem Falle eine starke Abhängigkeit der

1) P. Niggli, Phys. Zeitschr. 19. p. 225. 1918.

Wellenlänge der Eigenschwingungen vom Atomgewicht des Metallions zu erwarten wäre; vielmehr sind es „innere" Schwingungen der SO_4-Gruppe, d. h. solche der einzelnen Massen dieser Gruppe gegeneinander.

Daß es sich nach unserer Auffassung um solche inneren Schwingungen handelt, haben wir ausdrücklich z. B. p. 336 unserer Arbeit I hervorgehoben; diese Auffassung wird, soweit uns bekannt ist, auch von allen auf diesem Gebiete arbeitenden Forschern als richtig anerkannt.[1])

Wir müssen sehr bedauern, daß Hr. Vegard sich nicht veranlaßt gesehen hat, unsere Arbeit sorgfältig zu lesen, sonst wäre dieses handgreifliche Mißverständnis auf seiner Seite gar nicht möglich gewesen.

II. Die Rolle des Kristallwassers.

Die vorhin erwähnten Reflexionsmaxima der Sulfate, ebenso die der Karbonate, Nitrate[2]), Bromate, Chlorate, Jodate, Metasilikate[3]) zerfallen in Partialschwingungen, die eine ganz bestimmte Zuordnung zu den Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes zeigen. Darauf beruht unser weiterer Schluß, daß diese inneren Schwingungen der SO_4-, CO_3-, NO_3-, BrO_3-, ClO_3-, JO_3-, SiO_3-Gruppen *gleichzeitig Raumgitterschwingungen* sind, — im besten Einklange mit sämtlichen neueren Erkenntnissen über die Kristallstruktur.

Unser Schluß bezüglich der Rolle des Kristallwassers beruht nun gerade darauf, *daß die H_2O-Gruppe des Kristallwassers genau dieselben Eigenschaften zeigt, wie die oben erwähnten andern Gruppen.*[4])

In der Tat: Einmal treten in allen wasserhaltigen Kristallen die Eigenschwingungen des freien Wassers bei etwa 3,2 μ und 6,2 μ auf[5]), nur unwesentlich durch Eintritt in die Verbindung verschoben. Zweitens zerlegen sich diese Eigen-

1) Z. B. Liebisch u. H. Rubens, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. p. 216. 1919.

2) Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. 55. p. 577. 1918 (Arbeit IV).

3) Erscheint demnächst in den Annalen.

4) Arbeit II. p. 342 ff.

5) Diese Eigenschwingungen treten auch in Absorption beim H_2O-Dampf auf.

frequenzen bei den doppeltbrechenden Kristallen in zwei bzw. drei Partialfrequenzen, die eine bestimmte Zuordnung zu den Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes aufweisen — beides ganz genau so, wie bei den oben erwähnten Gruppen. Unser Schluß ist demnach ganz unausweichlich, *daß auch diese Eigenfrequenzen gleichzeitig innere Schwingungen der Gruppe H_2O und Raumgitterschwingungen sind, d. h. daß auch die H_2O-Gruppe als wesentlicher Bestandteil ins Raumgitter eintritt.*

Deshalb halten wir unseren Prioritätsanspruch gegen die Herren Vegard und Schjelderup vollkommen aufrecht.

Hrn. Vegards Argumentation gegen die Bündigkeit unseres Schlusses ist im einzelnen folgende:

1. Erstens bestreitet er, wie schon oben gesagt, die Existenz bestimmter SO_4-, ... usw.-Gruppen, um unserm Analogieschlusse auf die H_2O-Gruppe den Boden zu entziehen. Aber wie oben dargelegt, beruht dieser Teil der Beweisführung Vegards auf einem völligen Mißverständnisse dessen, was wir gesagt haben und berührt deshalb unsern Schluß überhaupt nicht.

2. Hr. Vegard sucht ferner die Richtigkeit unseres Befundes bezüglich der H_2O-Gruppe in Zweifel zu ziehen, indem er unsere Worte in der Arbeit II, „daß die Versuche noch nicht abgeschlossen und in mancher Beziehung verbesserungsfähig seien", dahin interpretieren zu können glaubt, daß unsere Resultate „an der Grenze des möglichen Fehlers" und daher unsicher seien. Wir müssen durchaus Einspruch dagegen erheben, daß unsere Worte in diesem ganz willkürlichen Sinne von Hrn. Vegard gedeutet werden. Sie sollten, wie aus dem Zusammenhange ganz deutlich hervorgeht, lediglich einen Vorbehalt bezüglich der *absoluten* Wellenlängenangaben bedeuten, nicht aber bezüglich der *relativen* (d. h. der Aufspaltung in Partialfrequenzen), auf die es *allein* ankommt.

3. Ferner versucht Hr. Vegard durch quantitative Vergleiche des von uns gefundenen Verhaltens der H_2O-Gruppe mit dem der SO_4- und CO_3-Gruppe zu zeigen, daß unsere Messungen unsern Schluß auf die ganz analoge Rolle der H_2O-Gruppe nicht rechtfertigen. Er behauptet, daß die Aufspaltung der H_2O-Eigenschwingungen in Partialfrequenzen ungefähr von zehnmal kleinerer Größenordnung sei, als die

Aufspaltung der Sulfateigenschwingungen und von etwa hundertmal kleinerer Größenordnung, als bei der CO_3-Gruppe.

Darauf ist zunächst zu erwidern, daß diese Behauptung Vegards in ihrer Allgemeinheit gar nicht zutrifft. Denn es gibt unter den von uns untersuchten Sulfaten manche, die eine Aufspaltung von derselben Größenordnung zeigen, wie es bei der H_2O-Gruppe der Fall ist. Wir nennen etwa die Eigenschwingung bei 16 μ von Natriumkaliumsulfat, diejenige bei 9 μ von Lithiumkaliumsulfat und Nickelsulfat usw. Wir müssen daher wieder sehr bedauern, daß Hr. Vegard unsere Arbeit I nicht sorgfältig gelesen hat. Ferner aber: Selbst die Behauptung des Hrn. Vegard in ihrer allgemeinen Fassung zugegeben, so würde das nichts beweisen. Daß sehr verschiedene Größenordnungen der Aufspaltung (1 zu 10) vorkommen können, beweist ja schon der Vergleich der SO_4- und CO_3-Gruppe — und darin findet Hr. Vegard offenbar gar nichts Merkwürdiges. Welche Gründe sollten überhaupt dafür vorhanden sein, daß alle Gruppen die nämliche Aufspaltung zeigen sollten? Im Gegenteil spricht schon von vornherein vieles dagegen. Z. B. ist das H_2O-Maximum bei 3,2 μ sehr schwach (ca. 4 Proz.) gegenüber den Maximis der SO_4-Gruppe (40 bis 80 Proz.) bei 9 μ und denen der CO_3-Gruppe. Ferner ist bei den Karbonaten doch auch die Doppelbrechung von einer ganz anderen Größenordnung als bei den Sulfaten, was gleichfalls dafür spricht, daß auch der Dichroismus Unterschiede in derselben Größenordnung aufweisen kann. Kurz, wir können diesen Grund in keiner Weise als stichhaltig anerkennen.

Inzwischen ist nun auch die von uns in Arbeit III angekündigte Arbeit von Frl. K. Brieger[1]) erschienen, von der Hr. Vegard leider wieder keine Kenntnis genommen hat. Darin sind, abgesehen von einigen belanglosen Korrekturen der absoluten Wellenlängen, die wir erwartet hatten, *alle quantitativen und qualitativen Ergebnisse unserer Arbeiten vollkommen bestätigt worden.*

Damit ist endgültig der versuchten Antikritik des Hrn. Vegard der Boden entzogen.

4. Hr. Vegard schreibt die Schwingungen sowohl der SO_4-, als auch der CO_3-Gruppe dem Sauerstoff zu, ohne eine

1) K. Brieger, Zum optischen Verhalten des Kristallwassers. Ann. d. Phys. 57. p. 287. 1918.

nähere Erklärung zu geben, wie er dies meint. Er zieht jedenfalls eine recht merkwürdige Konsequenz daraus, nämlich die, daß die Schwingungen der CO_3-Gruppe eigentlich bei 9 μ liegen müßten. Da sie dies aber leider nicht tun, — so bildet er den Mittelwert der beiden ersten Eigenschwingungen der CO_3-Gruppe, die bei etwa 6,5 μ und 11,5 μ liegen, und erhält so den von ihm gewünschten Wert von 9 μ. Abgesehen davon, daß diese „Berechnung" schon bei der NO_3-Gruppe, bei der die Zuordnung der Partialfrequenzen zu den Polarisationsrichtungen eine durchaus andere ist, als bei der CO_3-Gruppe, versagt — von unserer Arbeit IV über die Nitrate, in der dies ausführlich erörtert ist, hat Hr. Vegard wieder keine Notiz genommen — kann man natürlich auf diese Weise alles beweisen, was man will. Es ist wohl nicht notwendig, genauer auf diesen Punkt einzugehen. —

Es läge nunmehr nahe, den allgemeinen Gedankengang der Antikritik Vegards auf seine gemeinsam mit Schjelderup verfaßte Arbeit über die Kristallstruktur der Alaune und die Rolle des Kristallwassers anzuwenden. Da die Herren zweifellos ein falsches Alaunmodell angegeben haben, so könnten wir sicherlich mit mehr Recht als sie nunmehr schließen, daß auch ihr Resultat über das Kristallwasser nicht bewiesen sei. Wie man sich dazu auch stellen möge, jedenfalls steht fest, daß von einer *Priorität* ihrerseits nicht die Rede sein kann.

Wir fassen die Resultate der obigen Darlegungen in die Sätze zusammen:

1. *Das von Vegard und Schjelderup angegebene Alaunmodell ist unrichtig.*

2. *Der von ihnen ausgesprochene Satz über die Rolle des Kristallwassers ist zwei Jahre früher schon von uns bewiesen worden: wir halten unsern Prioritätsanspruch daher in vollem Umfange aufrecht.*

3. *Die umgekehrt nun von Vegard versuchte Kritik unserer Resultate wird als unzutreffend zurückgewiesen.*

Breslau, Phys. Institut d. Universität, April 1919.

(Eingegangen 13. Mai 1919.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 0

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1869.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

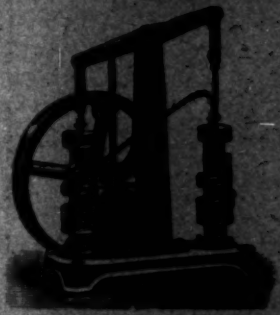
System Pfeiffer, D.R.P. | System Gaede, D.R.P. angemeldet

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.



Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

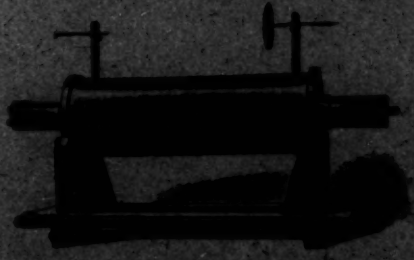
Trockene Schieber-Luftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 mm Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke



Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen und Verzeichnisse!

Inhalt.

		Seite
1.	R. Seeliger und E. Pommerrenig. Über die Lichtemission im Kathodendunkelraum und im Glimmlichtsaum	589
2.	R. Seeliger. Die Anregungsfunktion einer Spektrallinie	613
3.	Karl F. Herzfeld. Zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten in Gasen	635
4.	E. Gumlich. Über die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten permanenter Magnete von deren Gestalt	668

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1919. № 15.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 59.

1. *Über die Lichtemission im Kathodendunkelraum und im Glimmlichtsaum;*

von R. Seeliger und E. Pommerrenig.

§ 1. *Problemstellung.* Die eingehende spektralanalytische Untersuchung der einzelnen Teile der Glimmentladung ist in letzter Zeit von verschiedenen Seiten in Angriff genommen worden und hat auch bereits zu Ergebnissen geführt, die nicht nur in wesentlichen Punkten zur Klärung der verwickelten Verhältnisse im Glimmlichtstrom selbst beigetragen haben, sondern die auch für die allgemeineren Probleme der Lichtemission und Emissionsanregung der Atome und Moleküle von Wichtigkeit sind. Namentlich diese letzteren stehen ja heute im Mittelpunkte des Interesses und konnten gerade durch Beobachtungen am Glimmstrom ganz wesentlich gefördert werden.

Nach den bisherigen Erfahrungen über die Emissionsanregung von Gasen durch Kathodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit wird man nun generell erwarten können, daß alle die Teile der Glimmentladung zu den genannten Zwecken in erster Linie geeignet sind, in welchen die Ionisation und das elektrische Feld inhomogen und also die Geschwindigkeiten der Elektronen wenigstens in gewissem Umfange räumlich nebeneinander ausgebreitet sind. Demgemäß bieten neben der geschichteten positiven Säule, für welche die Verhältnisse heute im wesentlichen wohl richtig erkannt und auch bereits zu atomoptischen Zwecken mit Erfolg verwendet worden sind[1]) nun noch besonderes Interesse die der Kathode anliegenden Teile der Entladung, nämlich die erste Kathodenschicht, der Kathodendunkelraum und dessen Übergang in das negative Glimmlicht, der sog. Glimmlichtsaum. Obgleich der Kathodendunkelraum und namentlich der Glimm-

1) E. Gehrcke und R. Seeliger, Verh. D. Physik. Ges. 14. p. 1023. 1912. — J. Stark, Jahrb. Rad. u. Elektr. 14. p. 139. 1917 (bes. p. 207, 228). — O. Hardtke, Ann. d. Phys. 56. p. 363, 383. 1918.

lichtsaum zu den auffallendsten Teilen der Glimmentladung gehören und ihre Entstehung noch recht wenig geklärt ist, fehlten bis vor kurzem eingehendere spektraloptische Untersuchungen derselben gänzlich; es war lediglich bekannt[1]), daß der Dunkelraum keine dunkle, d. h. überhaupt kein Licht emittierende Partie im strengen Sinne des Wortes ist, sondern daß er sich von dem negativen Glimmlicht lediglich durch das Fehlen bzw. eine wesentlich geringere Intensität gewisser Teile des Spektrums auszeichnet. Die erste und soviel uns bekannt bisher einzige genauere Untersuchung hat Holm[2]) ausgeführt und für Wasserstoff und Stickstoff gezeigt, welche Spektren dieser Gase im Dunkelraume gegenüber dem Glimmlicht fehlen oder wesentlich geschwächt sind; er findet in der Hauptsache, daß in Wasserstoff das Viellinienspektrum und das Starksche kontinuierliche Spektrum, in Stickstoff das positive Bandenspektrum beim Übergang vom Dunkelraum in das Glimmlicht eine bedeutende Intensitätssteigerung, die übrigen Spektren (Balmerserie in H_2 und negative Banden in N_2) dagegen keine oder eine viel weniger ausgeprägte Intensitätssteigerung erfahren. Damit war das wesentliche Moment des Dunkelraumphänomens aufgezeigt, nämlich seine Beschränkung auf ganz bestimmte Teilspektren. Ergänzend wollen wir nebenbei dazu jedoch folgendes bemerken. Für den physiologischen Kontrast zwischen Dunkelraum und Glimmlicht sind offenbar verantwortlich zu machen die Intensitätsverhältnisse dieser beiden Entladungspartien, und es wird demgemäß der genannte Kontrast um so deutlicher auftreten, je wirksamer im physiologischen Sinne gerade diejenigen Teilspektren sind, welche objektiv eine beträchtliche Intensitätssteigerung zeigen. Nun ist frappierend und hat Veranlassung zu manchen verfehlten Erklärungsversuchen gegeben der in manchen Fällen (in den meisten Gasen bei kleiner Dunkelraumlänge, besonders auffallend in Sauerstoff) geradezu diskontinuierliche Übergang des Dunkelraumes in das Glimmlicht, der diskontinuierlich scharfe Glimmsaum. Demgegenüber scheint es nun angebracht, darauf hinzuweisen, daß für das Auftreten einer

1) Vgl. E. Gehrcke, Handb. d. Rad. 3. p. 176.
2) R. Holm u. Th. Krüger, Physik. Zeitschr. 20. p. 1. 1919.

„physiologisch diskontinuierlichen" Grenze zwischen zwei leuchtenden Gebieten durchaus nicht notwendig ist das Vorhandensein eines „objektiv diskontinuierlichen" Anstiegs der emittierten Intensitäten. Vielfache Versuche haben gezeigt, daß eine kontinuierliche, durchaus stetige und bei günstigen Verhältnissen sogar recht allmähliche Intensitätsänderung eine physiologisch scharfe Grenze vortäuschen kann und daß maßgebend dafür nicht der erste, sondern der zweite Differentialquotient der Intensität (Helligkeit im photometrischen Sinne) ist.[1])

Es schien uns nun wünschenswert, die Sachlage nach zwei Seiten hin weiter zu untersuchen. Einmal mußten die Beobachtungen ausgedehnt werden auf eine größere Anzahl nicht nur von verschiedenen Gasen, sondern vor allem von verschiedenen Teilspektren im Sinne der Starkschen Anschauungen über die spektralen Träger, und ferner mußte der Intensitätsanstieg im Glimmlichtsaume genauer verfolgt werden; insbesondere war es bezüglich des letzteren Punktes wieder von besonderem Interesse, vergleichbare Daten für die verschiedenen Teilspektren zu gewinnen und dafür allgemeine Gesetzmäßigkeiten aus dem Tatsachenmaterial herauszu schälen.

§ 2. *Beobachtungsmethoden.* Die anzuwendende Methode war nach bekannten und bei vielen ähnlichen Untersuchungen bewährten Mustern im allgemeinen von selbst gegeben. Der zu untersuchende Teil der Entladung, also in unserem Falle ein Teil des Dunkelraumes, der Glimmlichtsaum und ein Teil des Glimmlichtes, mußte abgebildet werden auf den Spalt des Spektrographen und durch geeignete Vorkehrungen lediglich dafür gesorgt werden, daß während der Exposition alle Verhältnisse möglichst konstant blieben; man erhielt dann auf der Platte ein getreues Abbild der spektralen Emission der einzelnen abgebildeten Entladungspartien. Im einzelnen ist zu diesem allgemeinen Programme folgendes zu bemerken. Verwendet wurde eine Röhre von der in Fig. 1 skizzierten Form mit einer glimmerunterlegten, lumenfüllenden Scheibenkathode aus Aluminium und einem seitlichen Ansatzstutzen, der von einer planen Quarzplatte *F* verschlossen war; um verschiedene Dunkelraumlängen untersuchen zu können, war

1) Literatur bei H. v. Seeliger, Astr. Nachr. 1914. Nr. 4704.

die Kathode in der üblichen Weise durch Schraube und Schliff verschiebbar montiert; der Durchmesser der Röhre war, um Störungen durch die stets etwas deformierten Randpartien prozentual möglichst herabzudrücken, zu 5 cm gewählt. Konstanz der Entladebedingungen wurde unschwer und in vorzüglicher Weise erreicht durch Arbeiten nach der Wienschen Strömungsmethode; das Gas strömte bei G zu und wurde bei P dauernd abgepumpt. Nur bei Helium und Argon — für welches ein kürzeres Rohr mit fester Kathode benutzt wurde — mußten wir der Gasersparnis wegen auf das Durchströmen verzichten und hielten die Dunkelraumlänge konstant durch zeitweiliges Zufügen kleiner Mengen neuen Gases bei entsprechender Unterteilung der Expositionszeit. Einige orientierende Versuche in Quecksilberdampf in einer Röhre aus geschmolzenem Quarz mit Hg-Elektroden, welche durch einen umgewickelten Draht elektrisch geheizt wurde, führten noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen und sollen mit einer verbesserten Anordnung wiederholt werden. Teils störte die Verzerrung der Abbildung durch die Rohrwand, teils — und dies wohl in erster Linie — die ungleichförmige Dampfdichte über der flüssigen Kathodenoberfläche und die Krümmung des Glimmlichtsaumes infolge Meniscusbildung. Durch das Fenster F wurde abgebildet auf den Spalt des Spektrographen und zwar teils mit Hilfe eines Quarz-Flußspatachromaten, teils mit Hilfe eines Tessars. Von Spektrographen standen uns zur Verfügung ein vorzüglicher lichtstarker Zweiprismenglasspektrograph und ein Quarzspektrograph, die beide schon anderweitig beschrieben sind.[1]) Als Stromquelle diente eine

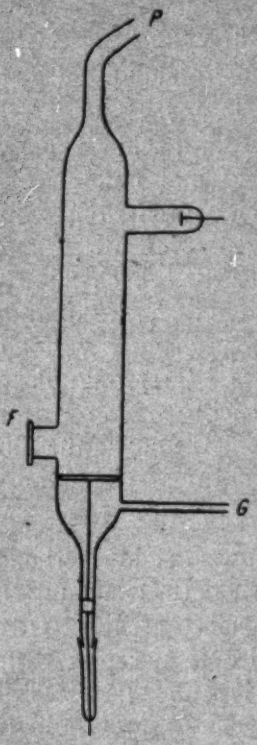


Fig. 1.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 40. p. 508. 1913. — O. Hardtke, Ann. d. Phys. 56. p. 368. 1918.

Hochspannungsdynamo, die in Serie mit einem Amylalkoholwiderstand die Röhre direkt speiste. Auf direkte manometrische Messung des Druckes haben wir — da bei der Durchströmungsmethode mit einer solchen bekanntlich an sich erhebliche Fehler verknüpft sind — verzichtet. Als Maß des Druckes und als sehr exaktes Kriterium seiner Konstanz diente die Länge des Dunkelraumes, die an einem außen an das Rohr gelegten Maßstabe abgelesen werden konnte. Die Angaben der Dunkelraumlänge sind so bei Dunkelräumen unterhalb 1 cm, wie wir sie später stets benutzten, auf einige Zehntel (ca. 0,5) Millimeter genau zu erhalten. Wir untersuchten die Gase Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Helium. Wasserstoff wurde teils durch ein Palladiumröhrchen, das in einer Wasserstofflamme glühte, dem Entladungsrohre dauernd und in leicht regulierbarer Menge zugeführt, teils in Form von getrocknetem Bombenwasserstoff ebenso wie Stickstoff verwendet; Stickstoff, hergestellt aus Bombenstickstoff über glühendem Kupfer, strömte aus einem Vorratsgefäße durch eine Kapillare zu; Sauerstoff wurde nach dem Vorgang von Stark[1]) in bequemer Weise entwickelt aus Kaliumpermanganat im elektrischen Ofen, und zwar jeweils in dem Maße, daß bei konstanter Dunkelraumlänge ein kontinuierlicher Gasstrom durch die Röhre zur Pumpe floß; Helium und Argon konnten wir direkt aus einem Vorrat des hiesigen Instituts entnehmen; Quecksilber wurde auf allen Aufnahmen miterhalten dadurch, daß wir absichtlich ohne Kühlung arbeiteten. Generell wollen wir besonders bemerken, daß die Untersuchung möglichst reiner Gase (abgesehen natürlich von organischen Verunreinigungen durch Fettdämpfe usw., die sorgfältig vermieden wurden) nicht im Plane der Untersuchung lag, im Gegenteil nicht einmal erwünscht war, da die gleichzeitige Untersuchung mehrerer Gase besonders interessante Resultate versprach; für die Menge der Beimischungen war naturgemäß maßgebend die Forderung, geeignete Vertreter der einzelnen Spektren zugleich im Gebiete der normalen Schwärzung zu erhalten. Zum Schluß ist noch ein Wort zu sagen über die Verwertung der photographischen Spektrogramme. Die zu untersuchenden

1) J. Stark, Ann. Phys. 43. p. 323. 1914.

Linien oder Banden wurden in der Längsrichtung mit einem Mikrophotometer durchphotometriert; um dies zu ermöglichen, durfte die Spaltbreite nicht zu klein gewählt werden. Die Expositionszeiten wurden stets so gewählt, daß alle Bilder im Bereiche der normalen Schwärzung lagen; dort ist bekanntlich die Differenz zweier Schwärzungen proportional dem Logarithmus des Verhältnisses der zugehörenden Intensitäten, so daß der Verlauf der Schwärzung ein richtiges Bild vom Verlaufe der Intensitäten zu gewinnen erlaubt. Über die Auswahl der im folgenden behandelten Linien und Banden wollen wir generell folgendes voranschicken. Den leitenden Gesichtspunkt boten uns die Untersuchungen von Stark über die Träger der einzelnen Spektren, nach deren Ergebnissen es uns darauf ankam, für möglichst viele verschiedene Trägerarten jeweils mindestens einen Repräsentanten auf die Platte, und zwar zum Zwecke der unmittelbaren Vergleichung möglichst auf dieselbe Platte, zu bekommen. Eine Grenze ist diesem Bestreben von selbst dadurch gesetzt, daß einerseits die Spaltbreite — wie bereits bemerkt — nicht zu eng gewählt werden darf, andererseits natürlich eine durchaus saubere Trennung der einzelnen Linien und Banden gewährleistet sein muß. Wesentlich erleichtert wurde die Lösung dieser Aufgabe durch die Möglichkeit, im Glas- bzw. Quarzspektrograph zwei verschiedene Dispersionen benutzen zu können; trotzdem war einige Vollständigkeit manchmal nur zu erreichen durch Kombination der verschiedenen Photogramme und vor allem durch eine sinngemäße Auswahl bestimmter Linien und Banden. Die Expositionszeiten (benutzt wurden Platten Agfa Extra rapid und Hauff Extra rapid) variierten von Fall zu Fall zwischen ca. 10 Sek. und $1^1/_2$ Stunden.

§ 8. *Das Beobachtungsmaterial.* Wir geben zunächst eine Zusammenstellung und kurze Beschreibung des gesamten Beobachtungsmaterials. Da uns — wie bereits betont — in erster Linie der Vergleich der Spektren verschiedener Gase und verschiedener Träger interessierte, ist es nicht opportun, das Material für die einzelnen Gase zu trennen. Wir ordnen im folgenden deshalb zwar nach den einzelnen Gasen, geben aber für jedes in der Beschreibung und graphischen Darstellung zugleich die Verhältnisse für die ev. Beimengungen wieder. Die graphischen Darstellungen sind alle in der Weise angelegt, daß

sie die absolute Schwärzung angeben direkt als Funktion der Länge in der Entladung (in Millimetern). Dieser Zusammenhang wurde aus der photometrischen Bearbeitung der Photogramme erhalten durch eine doppelte Reduktion. Einmal wurde aus der bekannten Vergrößerung oder Verkleinerung der Abbildung der Reduktionsfaktor zwischen Längen auf der Platte und Längen in der Entladung entnommen; dann aber war es noch notwendig, eine Reduktion der Aufnahmen in sich vorzunehmen, da derselben Strecke auf dem Spalt nicht genau dieselben Strecken auf der Platte in verschiedenen Wellenlängenbereichen entsprechen. Diese letztere Reduktion konnte leicht entnommen werden aus den Bildspuren einiger Staubteilchen, die sich gelegentlich im Spalt befanden. In den Figuren liegt die Kathode stets rechts, das Glimmlicht links. Die einzelnen Kurven sind zur Erhöhung der Übersichtlichkeit mitunter parallel zu sich vertikal verschoben; die Verschiebung ist in absoluter Schwärzung rechts klein beigeschrieben. Am oberen Rand der Figuren haben wir ferner ungefähr die Stellen gekennzeichnet, an denen die Intensitäten der einzelnen Teilspektren — wie dies unten im Text noch ausgeführt wird — ihren Höchstwert erreichen, um so die „Reihenfolge der Intensitätsanstiege" besser hervortreten zu lassen, die, wie wir sehen werden, eine maßgebende Rolle spielt. Wir haben uns dabei bemüht, uns möglichst objektiv an die Tatsachen zu halten und aus den Kurven nicht mehr herauszulesen als unzweideutig Feststellbares, eine Bemerkung, die für den mit derartigen spektralphotometrischen Untersuchungen Vertrauten vielleicht nicht ganz unnötig ist. Die reproduzierten Figuren geben natürlich nur eine Auswahl aus dem vollständigen Material.

a) Stickstoff. Untersucht wurden positive und negative Banden; außerdem traten Hg-Linien auf (Fig. 2). Alle Banden zeigen einen Intensitätsanstieg beim Übergang in das Glimmlicht, unterscheiden sich aber wesentlich voneinander durch die beiden folgenden Punkte. Der Anstieg ist für die positiven Banden sehr viel ausgeprägter als für die negativen und erfolgt für die positiven „später", d. h. erst in größerer Entfernung von der Kathode; genauer gesagt wird die für das negative Glimmlicht charakteristische Intensität bei den positiven Banden jedenfalls erst später erreicht. Besonders deutlich kommt dies zum Ausdruck namentlich bei längeren

Dunkelräumen, in denen alles räumlich weiter auseinandergelegt ist. Im übrigen zeigen Aufnahmen bei verschiedenen Drucken (Dunkelraumlängen) so wenig charakteristische und vor allem weiter verwertbare Unterschiede, daß die Mitteilung des gesamten Materials überflüssig ist. Außer den Bandenspektren des Stickstoffs — die Linienspektra kamen teils nicht mit genügender Intensität heraus, teils waren Überlagerungen der photometrischen Bearbeitung hinderlich — zeigen die Photogramme Linien des Quecksilbers. Von diesen haben wir aus den bereits angegebenen Gründen die Linien 4358 und 2536 als Vertreter der niederwertigen und die Linie 3661 als Vertreter der hochwertigen Linien ausgewählt. Ganz klar liegen die Verhältnisse bei 4358 und 3661. Die erstere zeigt einen wesentlich intensiveren Intensitätsanstieg als die letztere und zugleich liegt bei ihr der Anstieg deutlich in größerer Entfernung von der Kathode als der von 3661. Weiter aber steht außer Zweifel, daß der Anstieg von 4358 auch später erfolgt als der der positiven Stickstoffbanden. Für 2536 erfordern die Verhältnisse, wie Stark gezeigt hat[1]), in der Deutung einige Vorsicht, da dicht bei 2536 die Bande Hg 2540 und die Linie Hg 2535 liegen, die sich auch sonst ganz verschieden verhalten. Wir werden darauf — wie bemerkt — bei der Untersuchung der Entladung in Quecksilberdampf noch zurückkommen; auf den besten unserer Photogramme scheint die Intensität von 2535 gegen die von 2536 so weit zurückzutreten, daß wir den in der Figur eingezeichneten Verlauf im wesentlichen der Linie 2536 zuschreiben dürfen,

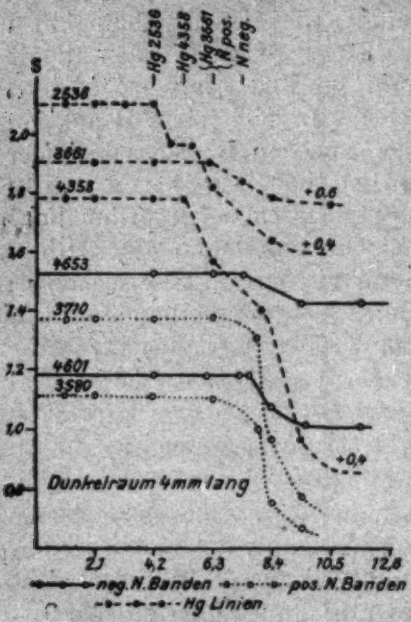


Fig. 2.

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 14. p. 567. 1913.

zumal da dies in Übereinstimmung mit der weiter unten abgeleiteten Gesetzmäßigkeit für das Verhalten der verschiedenen Linien im Glimmsaum zusammenstimmt. Der Anstieg von 2536 erfolgt dann, wie die Figur zeigt, deutlich noch später als der von 4358, so daß wir die Reihenfolge der Anstiege haben: negative Stickstoffbanden (N 4653, N 4601) — hochwertige Hg-Linien (Hg 3661) und positive Stickstoffbanden (N 3710, N 3580) — Hg 4358 — Hg 2536.

b) Wasserstoff. Wasserstoff besitzt neben anderen bekanntlich die drei typischen Spektren: die Balmerserie, das Viellinienspektrum und das von Stark entdeckte kontinuierliche Spektrum. Um die drei auseinanderhalten und tunlichst getrennt untersuchen zu können, mußten die Aufnahmen bezüglich der Dispersion und Expositionsdauer in sinngemäßer Weise geteilt werden. Das kontinuierliche Spektrum konnte ohne Schwierigkeiten überall untersucht werden, wo eine Überlagerung durch andere Linien nicht eintrat; es störte aber seinerseits die photometrische Untersuchung der übrigen Linienspektra. Um diese rein zu erhalten, wurde durch große Dispersion im Glasspektrograph die Intensität des kontinuierlichen Spektrums auseinandergezogen bis auf unmerkliche Beträge. Generell zeigte sich zunächst, daß die Viellinien und das kontinuierliche Spektrum einen erheblichen Intensitätsanstieg im Glimmlichtsaume erfahren. Die Balmerlinien dagegen scheinen mit nahezu konstanter Intensität durch den Glimmlichtsaum zu gehen und sogar im Dunkelraume einen beträchtlichen Anstieg (gegen die Kathode hin) zu zeigen, (vgl. etwa Fig. 4). Da dieser Anstieg vermutlich durch die in Wasserstoff sehr ausgedehnte erste Kathodenschicht veranlaßt war und sich über den reinen Verlauf in Glimmlicht und Dunkelraum superponierte, wurden die Balmerlinien noch besonders untersucht bei vergrößernder Abbildung speziell der nächsten Umgebung des Glimmlichtsaumes; dabei ergab sich in der Tat ein deutlicher, wenn auch schwacher Abfall der Intensität beim Eintritt in den Dunkelraum (vgl. Fig. 8), der jedoch bald überlagert wird von einem Anstieg gegen die Kathode hin. Jedenfalls also zeigen auch hier alle Spektren eine Intensitätssteigerung vom Dunkelraume nach dem Glimmlichte hin, die nun im einzelnen beschrieben werden soll. Methodisch am einfachsten liegen nach dem oben Ge-

sagten die Verhältnisse für die Untersuchung des kontinuierlichen Spektrums, für welches wir in Fig. 8 den typischen Verlauf geben, und zwar für vier verschiedene Stellen $\lambda = 3560$, 3190, 2770, 2480. Auffallend daran ist sofort zweierlei, nämlich der vollständig gleiche Verlauf der Intensitäten für alle vier Wellenlängen und der *beiderseitige* Anstieg zu einem aus-

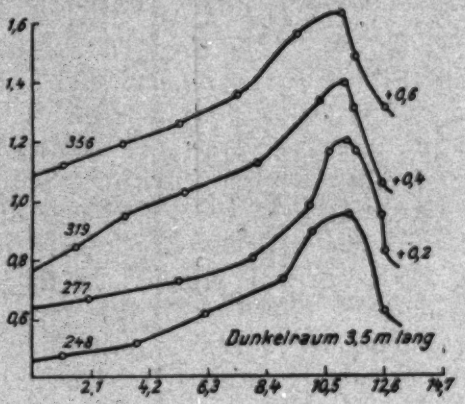


Fig. 8.

geprägtem Maximum. Die Intensität steigt also hier nicht — man vergleiche die Verhältnisse in Stickstoff Fig. 1 — im Glimmsaum an zu einem dann jedenfalls auf längerer Strecke praktisch konstanten Werte, sondern sie hat im Glimmsaum einen ausgeprägten Höchstwert; dieser zeigt sich nebenbei bemerkt auch physiologisch in einem wulstartigen Helligkeitsmaximum am Anfang des Glimmlichtes.

Einen deutlichen Anstieg zeigen nun ebenso wie das kontinuierliche Spektrum, jedoch ohne dies ausgeprägte Maximum, die Linien des Viellinienspektrums. In Fig. 4 ist ein Beispiel dafür an der Linie 4568 gegeben, weitere Beispiele zeigt Fig. 5. Die Balmerlinien gehen — wie bereits bemerkt — mit fast konstanter Intensität durch den Glimmsaum; erst bei Anwendung stärkerer Vergrößerung der Abbildung (vgl. Fig. 8) zeigt sich für dieselben ein wenig ausgeprägter Abfall gegen den Dunkelraum hin. Vervollständigt werden diese Beobachtungen endlich noch durch eine genauere Untersuchung der Viellinien; da Stark[1]) gefunden hatte, daß sich

1) J. Stark, Elektr. Spektralanalyse chemischer Atome, p. 77.

unter denselben zwei offenbar typische Gruppen unterscheiden lassen, nämlich eine Gruppe von Linien ohne merklichen Starkeffekt (unempfindliche Linien) und eine solche von Linien mit Starkeffekt (empfindliche Linien), schien es uns wünschenswert, das Verhalten dieser beiden Gruppen im Glimmlichtsaum näher zu untersuchen. Das Resultat (Fig. 5) — als

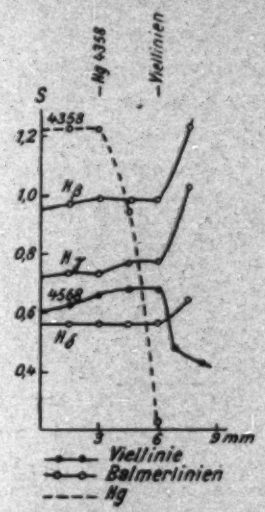


Fig. 4.

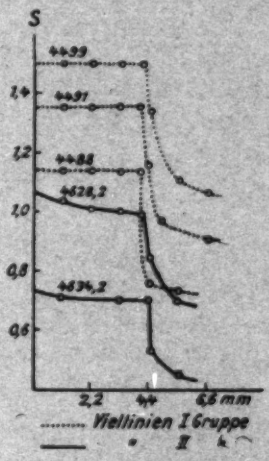


Fig. 5.

Repräsentanten der empfindlichen Linien dienen 4499, 4491, 4488, als Repräsentanten der unempfindlichen Linien 4628, 4634 — war ein negatives, greifbare Unterschiede ergaben sich nicht.

Die bisher beschriebenen Beobachtungen wurden für das kontinuierliche Spektrum mit dem Quarzspektrographen, für die übrigen Linien mit dem Zweiprismen-Glasspektrographen gemacht, um die störende Überlagerung des kontinuierlichen Spektrums hier auszuschalten. So war es möglich, Viellinien- und kontinuierliches Spektrum zu trennen und einen sauberen Vergleich der Hg-Linie 4358 (und analog für Hg 4047) mit den Viellinien durchzuführen. Das Resultat ist im Anschluß an Fig. 4 dahin zu fassen, daß der Anstieg für die niederwertigen Quecksilberlinien jedenfalls später erfolgt, als für die Viellinien. Andererseits schien nun ein Vergleich der Quecksilberlinien mit dem kontinuierlichen Spektrum wünschens-

wert. Da es dabei nur auf die Reihenfolge der Intensitätsanstiege ankommen sollte, wurde deren Verlauf photometriert für eine Hg-Linie und für das kontinuierliche Spektrum beiderseits in unmittelbarer Nähe dieser Linie. Man erhält so also die Schwärzung für Hg und kontinuierliches Spektrum und für kontinuierliches Spektrum allein und kann, auch ohne mit Hilfe von Schwärzungsgesetzen auf die Intensitäten selbst zurückgehen zu müssen, über deren Verlauf qualitative Schlüsse ziehen. Das Resultat ist als Beispiel für Hg 4358 in Fig. 6 gezeichnet (übereinstimmend mit einem analogen für Hg 4047 und 2536) und dahin zu fassen, daß der Anstieg der genannten drei Quecksilberlinien jedenfalls später erfolgt als der des kontinuierlichen Spektrums. In gleicher Weise ließ sich nun ein Vergleich auch der Viellinien mit dem kontinuierlichen Spektrum nicht durchführen, da einerseits das kontinuierliche Spektrum zur Untersuchung relativ kleine Dispersion, das Viellinienspektrum relativ große Dispersion verlangt; jedenfalls wollen wir wegen der Unsicherheit der Identifizierung nicht mit derselben Sicherheit behaupten, daß nun ihrerseits die Viellinien früher ansteigen als das kontinuierliche Spektrum, sondern dieses Resultat nur als wahrscheinlich verzeichnen. Dagegen können wir vorgreifend gleich hier unsere Aufnahmen an Helium (vgl. Fig. 8) zuhilfe nehmen und aus diesen nun einen Vergleich zwischen Balmerlinien und Viellinien ziehen. Es ergibt sich, daß die Viellinien wiederum später ansteigen als die Balmerlinien, „Anstieg" und „später" wie bisher in dem bereits beschriebenen Sinne verstanden. Damit sind aber alle möglichen Kombinationen zwischen den drei H-Spektren untereinander und zwischen diesen und den niederwertigen Hg-Linien erledigt.

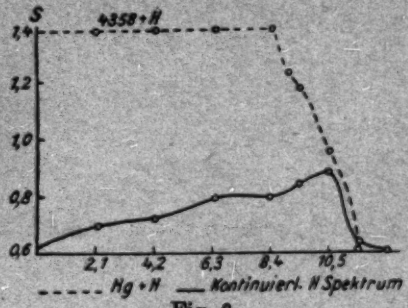


Fig. 6.

Zusammenfassend läßt sich also behaupten, daß in Wasserstoff die Balmerlinien einen nur sehr geringen, die Viellinien und das kontinuierliche Spektrum dagegen einen sehr ausgeprägten Intensitätsanstieg zeigen, das letztere mit steilem

Maximum im Glimmlichtsaum. Bezüglich der Reihenfolge der Anstiege hatten wir untersucht die Kombinationen Hg-Viellinien, Hg-kontinuierliches Spektrum, Viellinien-kontinuierliches Spektrum, Viellinien-Balmerlinien und können also, wenn wir alle dabei erhaltenen Teilergebnisse zusammenfassen, für die Anstiege die folgende vollständige Reihenfolge (von der Kathode aus gerechnet) aufstellen: Balmerlinien—Viellinien—kontinuierliches Spektrum—niederwertige Quecksilberlinien. Diese Reihenfolge wird unten noch zu ergänzen sein im Anschluß an die Beobachtungen in Helium.

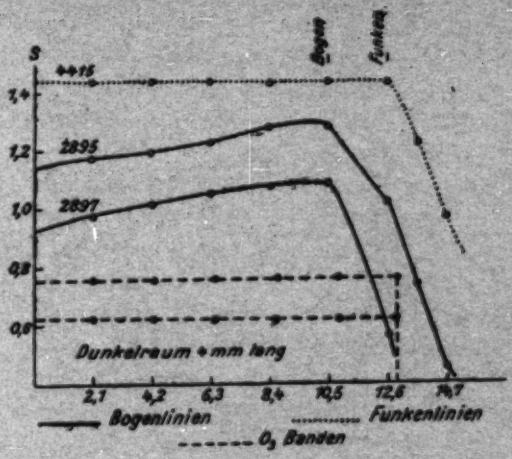


Fig. 7.

c) Sauerstoff. Sauerstoff zeigte an sich recht interessante Verhältnisse und ist auch im subjektiven Anblick auffallend durch die hervorragende Schärfe des Glimmlichtsaumes. Da uns seinerzeit nur der Quarzspektrograph zur Verfügung stand, mußten wir uns mit einer weniger eingehenden Analyse begnügen, die jedoch immerhin für die spätere theoretische Verwertung recht nützliches Material ergab. Besonders auffallend ist zunächst auf den Photogrammen (Fig. 7) der abrupte Anstieg der Ozonbanden und deren vollständiges Fehlen im Dunkelraum. Die Schwärzung fiel im Glimmlichtsaum von dem bemerkenswert konstanten Wert für das Glimmlicht ohne bemerkbare Krümmung ab auf den Wert Null; natürlich ist es wahrscheinlicher und wohl mit Sicherheit zu erwarten, daß im Dunkelraum die O_3-Banden schwach bemerkbar werden,

wenn man stark überexponiert, wenn auch auf unseren Aufnahmen von einer solchen Emission keine Spur zu bemerken war). Außerdem haben wir noch untersucht die Linien 2897 und 2895 als Vertreter der Bogenlinien und die Linie 4415 als Vertreter der Funkenlinien und feststellen können, daß der Anstieg der Bogenlinien später erfolgt als der der Funkenlinien.

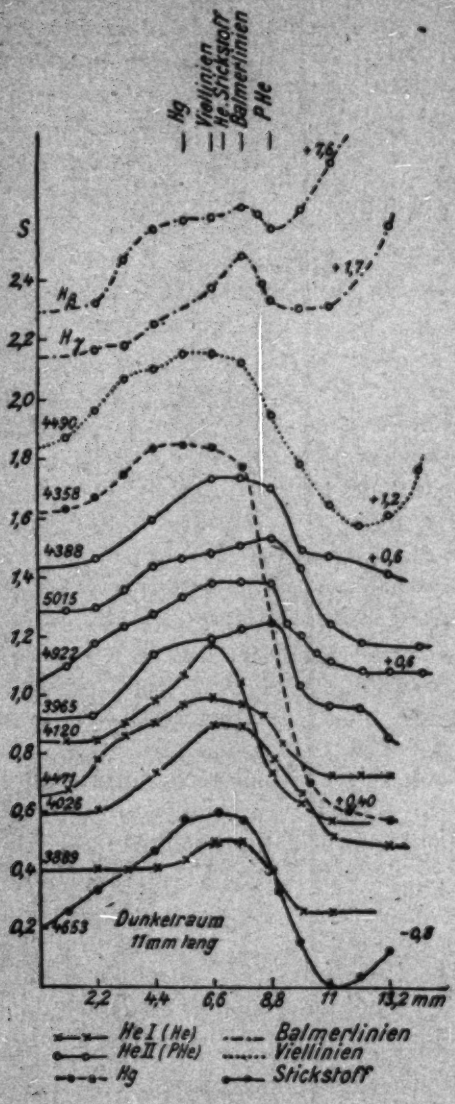


Fig. 8.

d) Helium. Helium konnte mit dem Glasspektrographen einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden, die ja für den Spektroskopiker besonders verlockend war; geringe Beimengungen von Wasserstoff und Stickstoff (außer Quecksilber) erlaubten außerdem in schönster Weise, diese vier Gase direkt miteinander zu vergleichen. Es besitzt bekanntlich neben den neuerdings von Stark entdeckten Serien zwei Seriensysteme aus je einer Hauptserie und zwei Nebenserien, deren eines wir der Kürze halber in der alten Bezeichnung mit He, deren anderes mit P He bezeichnen wollen. Als Vertreter von He HS konnten wir 3889, als Vertreter von He 1 NS 4471 und 4026, als Vertreter von He 2 NS 4120 verwerten. Ebenso diente als Vertreter von PHe HS 5015 und 3965,

von PHe 1 NS 4922 und 4388; von PHe 2 NS waren keine Linien mit Sicherheit festzustellen. Generell zeigen (Fig. 8) alle Linien einen starken Anstieg der Intensität im Glimmlichtsaum, zum Teil mit ausgeprägtem Maximum, wie wir das beim kontinuierlichen Spektrum des Wassersroffs kennen gelernt haben; charakteristische Unterschiede bezüglich der Stärke des Anstiegs scheinen nicht vorhanden zu sein. Dagegen läßt sich bezüglich der Reihenfolge der Anstiege aus unseren Aufnahmen entnehmen, daß der Anstieg sämtlicher untersuchter He-Linien deutlich später erfolgt als der der PHe-Linien.

Von Beimengungen waren — wie bereits bemerkt — vorhanden Wasserstoff, Quecksilber und Stickstoff. Bemerkenswert ist der auffallend starke Anstieg der Quecksilberlinie 4358 und insbesondere der Anstieg der negativen (!) Stickstoffbande 4658, der ungefähr ebenso stark ist wie der der Heliumlinien. Besonders interessant ist wiederum die Reihenfolge der Anstiege. Ohne weiteres erkennt man außer der bereits betonten Reihenfolge P He und He, daß die Balmerlinien zwischen diesen beiden einzuordnen sind und die Viellinien und Quecksilber erst wesentlich später ansteigen, und zwar in der uns schon bekannten Reihenfolge. Die negative Stickstoffbande liegt deutlich vor den Viellinien und ungefähr an derselben Stelle wie He. Zusammengefaßt ergibt sich also die Reihenfolge, wiederum von der Kathode aus angeordnet: Seriensystem des PHe—Balmerlinien—Seriensystem des He und negative Stickstoffbanden—Viellinien—niederwertige Hg-Linien.

e) Argon. In Argon interessierte in erster Linie, das Verhalten der dem sog. roten Spektrum zugehörenden Linien zu vergleichen mit den dem sog. „blauen" Spektrum zugehörenden; die Resultate entsprachen aber, wie vorweg genommen sei, nicht ganz den Erwartungen. Schuld daran mag zum Teil tragen, daß in Argon die Entladung mit besonders heftiger Zerstäubung der Kathode und starker Erwärmung der Röhren verbunden war und die Verhältnisse — auf die Anwendung der Durchströmungsmethode oder eines der Röhre parallel geschalteten großen Volumens mußten wir der Gasersparnis halber verzichten — selbst während der kurzen Expositionszeiten von etwa 1 Min. nur unvollkommen konstant gehalten werden konnten. Wir glauben aber als

feststehendes Ergebnis immerhin verzeichnen zu können (Fig. 9) daß die „blauen" Linien, die Stark[1]) dem dreiwertigen Atomion (als Beispiel 4104, 4222) zuschreibt, früher ansteigen als die übrigen, nämlich die zweiwertigen blauen und die roten.

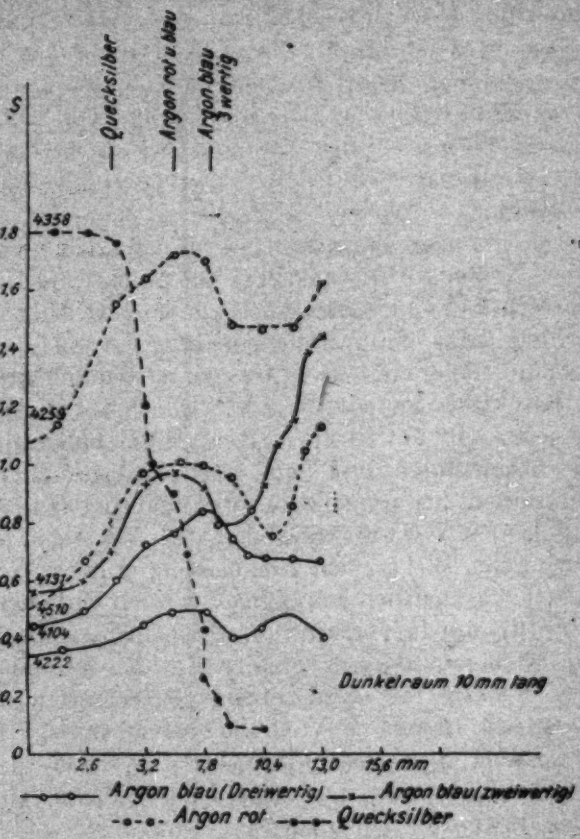


Fig. 9.

Dagegen war mit einiger Sicherheit ein Unterschied im Verhalten der zweiwertigen blauen und der „einwertigen" roten Linien nicht festzustellen. Sichergestellt ist dagegen wiederum auch hier, daß Hg 4358 erheblich später (und intensiver) ansteigt als sämtliche Argonlinien.

Zum Schluß wollen wir noch eine allgemeine Angabe mehr quantitativer Natur machen, welche für eine genauere Theorie

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 42. p. 241. 1913.

des Dunkelraumes von Nutzen sein kann, nämlich eine Angabe über den absoluten Anstieg der Intensitäten im Glimmlichtsaum. Aus den Schwärzungen kann man den Anstieg der Intensitäten im Gebiete der normalen Schwärzung sehr einfach finden aus dem logarithmischen Schwärzungsgesetze, wenn man den Intensitätsexponenten desselben kennt. Zur Angabe der Größenordnung, die vorerst allein von Interesse sein dürfte, können wir diesen für die benutzten Platten zu etwa 0,7 annehmen und erhalten dann Änderungen der Intensität vom Dunkelraum zum Glimmlicht von der Größenordnung 1 : 3, wenn wir nach unseren Photogrammen Differenzen der Schwärzung von der (mittleren) Größe 0,7—0,8 ansetzen, wie sie häufig auftreten. Die Strecken in der Entladung, auf welchen die emittierte (d. h. die von einem elementaren Querschnitte emittierte) Intensität die genannte Vergrößerung zeigt, sind natürlich cet. par. abhängig vom Druck. Man bekommt aber ein einigermaßen allgemeines Maß für den „Intensitätsgradienten", wenn man die genannten Strecken jeweils in mittleren Weglängen der Elektronen mißt. Wie sich leicht ausrechnen läßt aus anderweitig bekannten Daten über den Zusammenhang von Dunkelraumlänge und Druck, umfaßt der Dunkelraum stets ca. 4—5 mittlere Elektronenweglängen. Unter Zugrundelegung dieser Zahl würde aus unseren Photogrammen folgen, daß im Glimmlichtsaum die Intensität auf Strecken von der Größenordnung einer mittleren Elektronweglänge etwa auf den dreifachen Wert ansteigt. Natürlich treten in besonders markanten Beispielen noch wesentlich höhere und in anderen wesentlich geringere Gradienten auf; immerhin wird aber der oben angegebene Wert der Größenordnung nach der Theorie einen schätzbaren Inhalt liefern können.

§ 4. *Diskussion des Beobachtungsmaterials.* Es handelt sich nun darum, die im vorhergehenden Abschnitte zusammengestellten Einzeltatsachen unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zusammenzufassen und so der theoretischen Deutung einen brauchbaren Anhaltspunkt zu schaffen. Um sich nun nicht von vornherein in bloßen Spekulationen zu verlieren, ist es dabei natürlich wünschenswert, an anderweitige Erfahrungstatsachen anknüpfen zu können, und als solche bieten sich nach unserer heutigen Kenntnis bis jetzt nur die Erfah-

rungen über die Anregung der einzelnen Linien und Banden durch Kathodenstrahlen. Daß diese enge zusammenhängen mit dem in den letzten Jahren systematisch von Stark herausgearbeiteten Begriff des Trägers bzw. mit dessen Eigenschaften und erst in ihm ihre eigentliche physikalische Deutung finden, ebenso wie eine ausführlichere Darstellung und Begründung des folgenden, wird der eine von uns a. a. O.[1]) geben. Wir wollen uns hier demgemäß auf die Erwähnung des Notwendigsten beschränken. Eine der fundamentalen Größen, welche charakteristisch ist für die Anregung der Emission einer Linie oder Bande, ist das „Anregungspotential", d. h. (in einer hier genügenden Feinheit der Definition) die Mindestenergie der Elektronen, welche bei Durchquerung des neutralen Gases die betreffende Frequenz zur Emission bringen können. Soweit solche Anregungspotentiale nicht bereits durch direkte Messungen der absoluten Größe oder qualitativ der Reihenfolge nach bekannt sind, wird man mit Sicherheit annehmen können, daß für dasselbe Gas die Anregungspotentiale um so höher sind, je höherwertiger der Träger der emittierten Frequenz ist. Eine erste naheliegende Vermutung ist nun, ob zwischen dem Verhalten der verschiedenen hier von uns untersuchten Frequenzen und deren Anregungspotentialen ein gesetzmäßiger Zusammenhang besteht. Diese Vermutung wird nun in der Tat bestätigt durch das Ergebnis der Diskussion unseres Beobachtungsmaterials, *daß der Anstieg um so früher erfolgt, je größer das Anregungspotential ist.* Dazu sei nochmals wiederholt, daß wir unter der Reihenfolge der Anstiege kurz stets die Reihenfolge der Entfernungen von der Kathode verstanden haben, in denen die Intensität ihr Maximum oder den dann auf eine längere Strecke konstant bleibenden Wert erreicht.

Die folgende Tabelle gibt Aufschluß darüber, inwieweit wir eine Bestätigung dieses Gesetzes aus den Beobachtungen entnehmen konnten. Die erste Spalte enthält die bis jetzt direkt beobachteten Anregungspotentiale, die folgenden Spalten die von uns festgestellten Reihenfolgen der Anstiege. Die Reihenfolge, auf die allein es hier ankommt, scheint uns im wesentlichen in der hier angegebenen Form festzustehen,

1) R. Seeliger, Ann. d. Phys. 59. p. 613. 1919.

mit Ausnahme vielleicht der drei Terme He, PHe und H-Balmerlinien.

	Volt			
Hg 2536	5	4		
Hg 4358	8	3	4	5
N positive Banden im Rot und Gelb	13			
H kontinuierliches Spektrum	13—14		3	
H Viellinien	<13		2	4
N positive Banden im Blau	13	2		
N negative Banden	25	1		3
He-Serien	>25			3
PHe-Serien	>25			1
H-Balmerlinien	27—30		1	2

Dazu kommt nun noch die für die Bogen- und Funkenlinien des Sauerstoffs gefundene Reihenfolge; da man ohne Zweifel das Anregungspotential der Funkenlinien höher anzusetzen hat als das der Bogenlinien, ist auch hier das Gesetz bestätigt. Ebenso wird man eine Bestätigung in der Reihenfolge der dreiwertigen und der übrigen Argonlinien und in der Reihenfolge von Hg 4358 und Argon, sowie in der Reihenfolge der niederwertigen und hochwertigen Quecksilberlinien sehen.

Demgegenüber bestehen nun aber Diskrepanzen in einigen Fällen, die bemerkenswert sind und jedenfalls zeigen, daß noch andere Faktoren als das Anregungspotential von Bedeutung sind. Dem Fehlen eines Unterschiedes im Verhalten der (zweiwertigen) blauen und der roten Argonlinien möchten wir aus den früher genannten Gründen keine große Bedeutung beimessen, zumal da außerdem über die diesbezüglichen Anregungspotentiale noch gar nichts bekannt ist; ebenso ist das allerdings überraschende Verhalten der Ozonbanden vorerst zu irgendwelchen Schlüssen noch nicht geeignet. Dagegen scheint uns von prinzipieller Bedeutung zu sein das Verhalten der Heliumlinien. Die Reihenfolge der Anregungspotentiale von PHe und von Wasserstoff mag noch so weit unsicher sein, daß die von uns beobachtete, aus dem hier formulierten Gesetze herausfallende Reihenfolge der Anstiege von PHe und H-Balmerlinien damit zu erklären ist. Bestehen bleibt aber auf jeden Fall einerseits der deutliche Unterschied im Verhalten der He- und PHe-Serien in unseren Beobachtungen und andererseits das Fehlen merklicher Unterschiede in den

Anregungspotentialen der He- und PHe-Linien, das experimentell direkt festgestellt ist.[1]) Man kann natürlich verschiedene, und zwar an sich recht plausible Hypothesen ersinnen, um hier einen Ausweg zu finden; sie werden offenbar alle darauf hinauskommen müssen, noch andere Unterschiede als im Anregungspotential bezüglich des Verhaltens der zu vergleichenden Linien ausfindig zu machen. So ist es besonders interessant, daß seinerzeit Stark[2]) auf Grund des Kanalstrahlen-Dopplereffektes zu der Annahme gekommen ist, die Linien des He dem einwertigen, die des PHe dem zweiwertigen Atomion zuzuschreiben (und daß er erst später auf Grund weiterer Tatsachen beide Linienarten demselben Träger zuschreibt) und daß diese Starksche Annahme sich unmittelbar unserem Gesetze einordnen würde, da das Anregungspotential zweiwertiger Träger ohne Zweifel höher als das einwertiger Linien anzusehen ist. Eine andere Verschiedenheit im Verhalten der He- und PHe-Linien, die hier herangezogen werden konnte, ist die Empfindlichkeit gegen die Aufspaltung im elektrischen Effekt[3]); eine hier anknüpfende Vermutung hatte uns veranlaßt, die beiden Gruppen des H-Viellinienspektrums (p. 599), für welche die Verhältnisse analog liegen, eingehender zu untersuchen und wie beschrieben zu einem negativen Resultate geführt.

Da also einerseits die Tatsachen in unzweideutiger Weise einen Zusammenhang zwischen der Reihenfolge der Anstiege und der Reihenfolge der Anregungspotentiale erkennen lassen, andererseits gerade in dem einen Falle, in welchem noch anderweitige Verschiedenheiten im Verhalten einzelner Linien bis jetzt bekannt sind, die von uns formulierte Gesetzmäßigkeit nicht mehr gilt, liegt der Schluß nahe, daß diese zwar einen richtigen Kern enthält, aber nicht vollständig alle eingehenden Faktoren berücksichtigt.

§ 5. *Theoretische Schlußbemerkungen.* Es ist nun in der Tat möglich, diese Unvollständigkeit wenigstens prinzipiell aufzufinden, wenn man sich die Verhältnisse im Glimmlichtsaume etwas genauer vorzustellen versucht und die Verhält-

1) H. Rau, Würzb. Physik.-Med. Gesellschaft 1914.
2) J. Stark, Ann. Phys. 40. p. 499. 1913.
3) J. Stark, Spektralanalysen chem. Atome, p. 72.

nisse bei der Anregung durch Elektronen eingehender diskutiert. Wir wollen uns auch hier auf das Notwendigste beschränken und verweisen auf die oben genannte eingehendere Untersuchung.

Zunächst ist klar, daß in einem Gemische verschieden schneller Elektronen für die in einer Frequenz emittierte Intensität maßgebend ist nicht nur das Anregungspotential dieser Frequenz, sondern der ganze Verlauf der emittierten Intensität in Abhängigkeit von der Energie der anregenden Elektronen, den wir die „Anregungsfunktion" nennen wollen. Damit ist aber sogleich verständlich, daß sich zwei Frequenzen sehr wesentlich voneinander unterscheiden können, obwohl sie dasselbe Anregungspotential haben, und es ist nun immerhin auffallend, daß sich in dem einzigen nach dem vorhandenen Beobachtungsmaterial brauchbaren Beispiele unter den von uns untersuchten Linien eine Verschiedenheit der Anregungsfunktion (bei gleichem oder nahezu gleichem Anregungspotential) im Intensitätsverlauf wiederspiegelt. Unter den He-Linien fällt nämlich (Fig. 8) die Linie 4120 der zweiten Nebenserie durch den ausgeprägten Intensitätsanstieg auf, während andererseits Rau für dieselbe angibt (übersetzt in unsere Nomenklatur), daß die Anregungsfunktion ein offenbar sehr steiles und nahe am Anregungspotential gelegenes Maximum besitzt. Wenn wir auch ein weiteres Beispiel an einer Linie der analogen zweiten Nebenserie von PHe nicht geben können, so glauben wir doch, darin einen Hinweis auf die richtige Deutung des ganzen hier studierten Erscheinungskomplexes zu haben; um zum Schlusse diese wenigstens skizzieren zu können, müssen wir aber vorher noch kurz auf die Verhältnisse im Glimmsaum eingehen.

Es sind verschiedene und zum Teil abenteuerliche Theorien des Dunkelraumes und des Glimmlichtsaumes entwickelt worden; daß sich jede brauchbare Theorie prinzipiell auf spektroskopische Daten stützen und wesentlich mit den Problemen der atomaren Lichtemission und den Gesetzen ihrer Anregung zusammenhängende Überlegungen enthalten muß, hat erst Holm[1]) erkannt und eine an sich recht geistreiche Theorie aufgebaut, auf die wir unten noch kurz zu sprechen

1) R. Holm, Physik. Zeitschr. 19. p. 555. 1918.

kommen werden. Es genügt hier im Anschluß an das oben Gesagte auf folgendes hinzuweisen. Es gehen primär von der Kathode Elektronen aus und werden in dem starken Feld des Kathodenfalles beschleunigt. Diese Elektronen erzeugen auf ihrem Wege durch Stoß neue sekundäre, diese wiederum neue tertiäre usw., so daß in einiger Entfernung von der Kathode ein Gemisch von Elektronen der verschiedensten Geschwindigkeiten vorhanden ist. Man kann nun auf Grund der bis jetzt verfügbaren Daten über die Ionisation durch Stoß, den Energieverlust beim Stoß usw., wenn auch noch nicht exakt, so doch recht weitgehend die Geschwindigkeitsverteilung unter diesen Elektronen in jedem Querschnitte der Entladung in Abhängigkeit von der Entfernung dieses Querschnittes von der Kathode berechnen. Wesentlich und genügend für unseren Zweck ist die Einsicht, daß sich mit wachsender Entfernung von der Kathode die Geschwindigkeitsverteilung ständig, und zwar recht rasch zugunsten der langsamen Elektronen verschieben muß. Wenn nun die Elektronen beim Zusammenstoß mit den Gasmolekülen diese zur Lichtemission anregen, so werden die emittierten Frequenzen in leicht zu übersehender Weise in Intensitäten auftreten, welche abhängen von der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen und von der Form der betreffenden Anregungsfunktion; sie werden also insbesondere um so später, d. h. in Querschnitten von um so größerer Entfernung von der Kathode ansteigen, je früher — gemessen als Funktion der Elektronenenergie — die Anregungsfunktion ihr Maximum hat und abfällt. Von diesem Standpunkte aus, der hier nur in rohen Zügen skizziert werden sollte, würde also die Reihenfolge der Anstiege der Intensitäten übereinstimmen mit einer Reihenfolge des Abfalles der Anregungsfunktionen, und zwar in dem Sinne, daß eine Frequenz um so später in der Entladung in ihrer Intensität ansteigt, je kleiner die zum Maximum der Anregungsfunktion gehörende Energie ist oder bei desto kleineren Energien die Anregungsfunktion wieder abfällt. Wir hätten damit also ein Mittel, gewisse Aussagen über die Form der Anregungsfunktion zu machen. Aus unserem oben lediglich als Beschreibung der Tatsachen abgeleiteten gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Anregungspotential und Intensitätsanstieg können wir so z. B. sofort folgern, daß Anstieg und

Abfall der Anregungsfunktion für die meisten Linien parallel gehen, d. h. daß die Form der Anregungsfunktion in großen Zügen jedenfalls dieselbe ist. Man kann nun aber noch weiter schließen, daß generell der Intensitätsanstieg um so ausgeprägter sein wird, je ausgeprägter der Abfall der Anregungsfunktion mit wachsender Elektronenenergie ist, daß also z. B. die Anregungsfunktion der Träger der negativen Stickstoffbanden oder der H-Balmerlinien wesentlich flacher in das Gebiet größerer Energien ausläuft als die Anregungsfunktion der positiven Banden oder der Viellinien. Auch dies ist durchaus zu erwarten auf Grund allgemeiner energetischer Überlegungen, die sich stützen auf allgemeine Eigenschaften der den genannten Spektren von Stark zugeordneten Träger.

§ 6. *Bemerkungen zur Holmschen Theorie des Dunkelraumes.* Anhangsweise mögen noch einige Worte zur Kritik der von Holm entworfenen Theorie des Dunkelraumes und des Glimmlichtsaumes Platz finden; dabei wollen wir durchaus nicht verkennen, daß Holm als erster überhaupt auf die Schwierigkeiten aufmerksam gemacht hat, welche einer Deutung des Glimmlichtsaumes allein im Rahmen der kinetischen Gastheorie begegnen, und daß er in eingehenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen zum erstenmal zu den hier auftauchenden Problemen Stellung genommen hat.

Holm[1]) führt im wesentlichen den Unterschied in der Emission des Dunkelraumes und des negativen Glimmlichtes zurück auf einen Unterschied in dem Zustandekommen des Leuchtens in beiden Gebieten, welcher bedingt ist durch die Stärke des elektrischen Feldes in den beiden Gebieten. Der Glimmlichtsaum ist nach seiner Anschauung eine Äquigradientfläche des Potentials, welche Gebiete schwacher Feldkraft trennt von Gebieten starker Feldkraft; das Glimmlicht ist ausgezeichnet durch das Auftreten eines „Wiedervereinigungsleuchtens", welches nach der Anschauung von Holm in starken elektrischen Feldern (über 50—100 Volt/cm) nicht mehr auftreten kann und deshalb im Dunkelraume fehlt. Bei der prinzipiellen Bedeutung dieser Ansicht für die Theorie der Lichtemission überhaupt (schon wegen der daraus folgenden Komplikation, daß die Emissionsanregung nun nicht mehr

1) R. Holm, Phys. Zeitschr. 19. p. 555. 1918; R. Holm u. Th. Krüger, Phys. Zeitschr. 20. p. 1. 1919.

allein Funktion der Relativenergie Elektron-gestoßenes Molekül ist) verdient die Holmsche Theorie jedenfalls an sich Beachtung. Nun scheinen uns aber bereits ältere Beobachtungen von Stark über die Aufspaltung der Wasserstoff-Viellinien im elektrischen Felde ein unleugbares Argument gegen die Holmsche Theorie zu enthalten, da Stark die Viellinien die nach Holm überhaupt nur in schwachen Feldern emittiert werden können, in Feldern von vielen tausend Volt/cm untersuchte und sie also dort intensiv zur Emission kommen mußten. Eindeutig aber sprechen u. E. neuere Ergebnisse von Brose[1]) gegen die Theorie von Holm. Brose hat in ingeniöser Weise die Feldstärke vor der Kathode aus der elektrischen Aufspaltung gemessen und zumindest in einigen Fällen noch jenseits des Glimmlichtsaumes, d. h. im Glimmlichte, Feldstärken festgestellt, die weit oberhalb der von Holm angenommenen Grenze von 50—100 Volt liegen; als Beispiele seien nur aus der Arbeit von Brose erwähnt Tab. VII mit einer Feldstärke von 3300 Volt/cm am Orte des Glimmlichtsaumes, Tab. XII mit 5400 Volt/cm. Schwieriger ist es allerdings, die interessanten, von Holm beschriebenen Versuche über künstliche Dunkelräume zu deuten. Wie der eine von uns l. c. zeigt, sind aber auch diese unter Benutzung gewisser Eigenschaften der oben eingeführten Anregungsfunktion zwanglos zu deuten und geben gerade ein weiteres sehr hübsches Mittel an die Hand, Aussagen über die Anregungsfunktion zu machen, die mit den aus unseren hier beschriebenen Versuchen folgenden durchaus in Einklang sind.

Hrn. Prof. Stark möchten wir auch hier bestens danken für die liebenswürdige Überlassung der zu unserer Untersuchung benötigten Institutsmittel und ebenso für manche wertvolle Ratschläge im Verlaufe der Arbeit. Ein Teil der benutzten Apparate (Gaedepumpe und Vorpumpe) konnte aus Mitteln beschafft werden, welche das Kuratorium der Jagorstiftung dem einen von uns in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hatte.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

---

1) E. Brose, Ann. d. Phys. 58. p. 731. 1919.

(Eingegangen 12. Juni 1919.)

2. *Die Anregungsfunktion einer Spektrallinie; von R. Seeliger.*

Im folgenden möchte ich einige Bemerkungen und Überlegungen zusammenstellen, die in engem Zusammenhang stehen mit dem neuerdings lebhaft diskutierten Problem der Anregung von Atomen oder Molekülen zur Lichtemission und zwar speziell mit der Frage, wie bei Anregung durch Elektronenstoß die emittierte Intensität abhängt von der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen; sie werden sich gruppieren um einen neuen Begriff, für welchen ich die Bezeichnung „Anregungsfunktion" vorschlagen möchte. Dieser Begriff ist nun zwar den Kennern der speziellen Verhältnisse prinzipiell sicher bereits bekannt und es wird in manchen der einschlägigen Arbeiten implizite bereits mit ihm operiert; bei der fundamentalen Bedeutung, welche ihm m. E. zukommt, scheint mir aber eine klare Herausarbeitung des grundsätzlichen und eine zusammenfassende Darstellung unserer Kenntnis dieser Anregungsfunktion nützlich zu sein.

§ 1. *Allgemeines über die Anregungsfunktion.* Betrachten wir eine Schar von Elektronen, welche sich mit einheitlicher konstanter Geschwindigkeit durch ein Gas bewegen, so läßt sich die Zahl der Zusammenstöße zwischen diesen Elektronen und den Gasmolekülen in bekannter Weise angeben aus der mittleren freien Weglänge der Elektronen bzw. aus der Gasdichte und der für die Stöße in Betracht kommenden Wirkungssphäre. Unter diesen sozusagen rein geometrisch definierten „gaskinetischen" Zusammenstößen sind nun aber eine Reihe bestimmter Gruppen zu unterscheiden, sobald man die energetischen, elektrischen und optischen Verhältnisse beim Stoß berücksichtigt, d. h. über die reine Kinematik hinausgehend die Stöße klassifiziert nach den spezielleren physikalischen Ereignissen, die mit ihnen verbunden sind. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Stoß zu einer bestimmten dieser

Gruppen gehört, also die relative Größe der einzelnen Gruppen, kann man dann entweder dadurch ausdrücken, daß man den Stößen jeder Gruppe eine charakteristische mittlere, in Bruchteilen der gaskinetischen zu messende, Wirkungssphäre zuschreibt, oder bequemer und anschaulicher dadurch, daß man den Bruchteil α der gaskinetischen Zusammenstöße angibt, welche zu einer Gruppe gehören; der Parameter α ist dann eine für die Gruppe charakteristische Größe, die stets kleiner als 1 ist. Auf Grund allgemeiner Überlegungen und der bisherigen empirischen Kenntnisse läßt sich eine vollständige Liste aller physikalisch möglichen Gruppen aufstellen und näher begründen, aber es lassen sich bis jetzt aus den theoretischen Vorstellungen über die Struktur der Atome bzw. Moleküle weder die Zahlenwerte der einzelnen Gruppenparameter α für eine bestimmte Elektronengeschwindigkeit noch die funktionelle Abhängigkeit der α von der Elektronengeschwindigkeit ableiten und auch aus dem zurzeit zur Verfügung stehenden empirischen Material nur einige wenige diesbezügliche Angaben entnehmen. Lediglich für zwei solche Gruppen, nämlich für die der ionisierenden und die der absorbierenden Zusammenstöße, kennt man die Zahlenwerte und den Verlauf der beiden zugehörenden α wenigstens mit einiger Vollständigkeit.[1])

Hier interessiert uns speziell die Gruppe der mit einer Lichtemission des getroffenen Moleküls verbundenen Stöße. Bei deren Betrachtung kommen wir nun gleich ein wesentliches und prinzipielles Stück vorwärts durch die Feststellung, daß diese Gruppe sicher in mehrere Untergruppen zerfällt, deren jede jeweils die Emission eines bestimmten Systems von Frequenzen (Linien oder Banden) des vollständigen Spektrums des betreffenden Gases umfaßt; dank der eingehenden und systematischen Untersuchungen von Stark[2]) weiß man nämlich, daß die einzelnen Serien- und Bandensysteme des vollständigen

1) Zusammenfassung und kritische Bearbeitung der gesamten Literatur bei Ph. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen, Heidelbg. Akad. 1918. Nr. 5. J. Stark, Ionisierung durch Elektronenstoß. Jahrb. Rad. u. Elektr. 15. p. 395. 1916.

2) J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren. Jahrb. Rad. u. Elektr. 14. p. 139. 1917.

Spektrums eines Elementes unter verschiedenen Anregungsbedingungen mit verschiedenen Intensitäten zur Emission gebracht werden, entsprechend ihren verschiedenen „Trägern" in der Deutung und Bezeichnung von Stark. Eine weitere Vereinfachung, zu deren Stütze allerdings bis jetzt nur vereinzelte Erfahrungen vorliegen (die im einzelnen also vielleicht nur formale Bedeutung haben wird, in diesem Sinn aber natürlich stets erlaubt ist), ergibt sich anschließend dann sofort, indem man die genannten Untergruppen nochmals teilt und die Emission jeder einzelnen Frequenz (Linie oder Bande) als typisch für je eine Gruppe ansieht. Ein Parameter α bezieht sich dann also auf eine bestimmte elementare Komponente eines Spektrums und gibt an, welcher Bruchteil der gaskinetischen Zusammenstöße cet. par. zur Emission derselben führt.

Um nun zu einer Definition der eigentlichen Anregungsfunktion zu gelangen, welche einerseits allen Anforderungen an Exaktheit genügt, andererseits aber möglichst unmittelbar an Beobachtbares sich anschließt, gehen wir am besten folgendermaßen vor. Ist die Energie, welche in der in Frage kommenden Frequenz von der Volumeinheit des Gases in der Zeiteinheit wirklich (also ev. unter Berücksichtigung der Absorption) emittiert wird E und die Zahl der gaskinetischen Stöße in der Volum- und Zeiteinheit s, so ist E/s die pro gaskinetischem Stoß im Mittel emittierte Energie. E und s sind dabei direkt meßbare bzw. aus den Versuchsbedingungen eindeutig gegebene Größen; wie sie gewonnen werden, ist lediglich Frage der experimentellen Technik und braucht hier nicht diskutiert zu werden. Wir bezeichnen dann E/s, aufgefaßt als Funktion der Energie V der Elektronen (diese soll in der üblichen Weise stets in Volt gemessen sein) als die Anregungsfunktion $f(V)$ der betreffenden Frequenz. Nun ist aber diese Definition noch nicht ganz eindeutig. Da sich nämlich die Anregungsfunktion stets beziehen soll auf Gase im neutralen, unangeregten Zustand, so müssen wir dieselbe, um allen Eventualitäten vorzubeugen, beziehen auf unendlich kleine Stromdichte des anregenden Elektronenstrahles, d. h. im Anschluß an das oben Gesagte, als $\lim_{s=0} E/s$.

Die Anregungsfunktion in der soeben definierten Form

hat nun den Vorzug, mit Ausnahme der in praxi stets nur eine geringe Rolle spielenden Grenzwertbeschränkung direkt aus der Erfahrung entnommen werden zu können und zugleich trotz vollkommener Definiertheit der theoretischen Deutung noch alle Möglichkeiten offen zu lassen; zudem umfaßt sie gerade die Angaben, welche in der Optik der Glimmentladung benötigt werden. Dort handelt es sich um die „Mischung" von Teilspektren oder einzelnen Frequenzen und es sind — wenn $\varphi(V)$ die Verteilungsfunktion der Elektronenenergie an einer Stelle der Glimmentladung ist — die relativen Intensitäten offenbar direkt gegeben durch das Integral von $\varphi(V) \cdot f(V)$, erstreckt über alle vorkommenden Energiewerte. Ehe wir nun das vorliegende Beobachtungsmaterial nach seiner Brauchbarkeit zu Schlüssen über die Anregungsfunktion durchmustern, sollen noch einige allgemeine Bemerkungen Platz finden.

Zunächst ist es nützlich, die Anregungsfunktion etwas anders zu schreiben. Unter Benutzung des oben eingeführten Stoßparameters α, der natürlich im allgemeinen ebenfalls als Funktion der Energie V anzusehen ist, ist die in einer Frequenz emittierte Energie

$$E = s \cdot \alpha(V) \cdot \varepsilon(V),$$

wenn $\varepsilon(V)$ die im Mittel pro emissionsanregenden Zusammenstoß emittierte Energie ist.

Dann wird also die Anregungsfunktion

$$f(V) = \alpha(V) \cdot \varepsilon(V).$$

Diese Form von f als Produkt zweier Faktoren von anschaulicher physikalischer Bedeutung hat den Vorteil, unmittelbar den Unterschied in den verschiedenen Theorien der Lichtemission zur Geltung zu bringen, je nachdem man α oder ε als Konstante oder als Funktionen von V ansieht. Von den möglichen in dieser Weise resultierenden Kombinationen genügt es, vorerst nur zwei genauer zu betrachten. Die Annahme, α abhängig von V, ε unabhängig von V deckt sich nämlich mit den Vorstellungen der Quantentheorie der Spektrallinien, die Annahme, α und ε abhängig von V entspricht den Ansichten der auf klassisch-elektrodynamischer Grundlage aufgebauten Theorie. In Bohrs Theorie mißt dann α die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Energiemenge auf das

neutrale Atom oder Molekül übertragen wird, welche genügt, dieses in den „angeregten" Zustand zu versetzen, und ε ist der aus der Bohrschen Frequenzbedingung folgende Wert $h \cdot \nu$; der Verlauf von f ist hier also übereinstimmend mit dem von α. In der klassischen Theorie dagegen ist der Beitrag von α und ε für sich nicht zu trennen, da hier verschieden starke Anregungen und dementsprechend verschieden große, von *einem* angeregten Träger emittierte Energiebeträge zugelassen werden müssen.

Nun muß m. E. heute im Mittelpunkt jeder spektroskopisch-theoretischen Überlegung der Begriff des Trägers stehen. Unter Benutzung dieses Begriffes zerfällt der Vorgang der Lichtemission in drei Etappen, nämlich in 1. die Bildung des Trägers, 2. die Erregung desselben, 3. die Emission. Man wird, abgesehen von extremen Fällen, annehmen müssen, daß die beiden ersten Gruppen stets zusammenfallen und zwar gilt dies, gleichviel ob man die Bohrsche oder die klassische Theorie zugrunde legt. Dagegen geben die beiden Theorien vorerst noch bekanntlich eine verschiedene Antwort bezüglich der Koppelung der zweiten und dritten Etappe. In beiden ist zwar Anregung = Schaffung von potentieller Energie; während aber die klassische Theorie den angeregten Zustand auffaßt als einen dynamisch instabilen und demgemäß die obigen Etappen 2. und 3. unmittelbar aneinander anschließen, ist in der Bohrschen Theorie auch der angeregte Zustand an sich noch stabil und der Eintritt der Emission (in Ermangelung der Kenntnis des wirklichen Zusammenhanges!) durch Wahrscheinlichkeitsgesetze reguliert. Umgedeutet für unsere jetzigen speziellen Zwecke mißt also in Bohrs Theorie der Faktor α die Bildungswahrscheinlichkeit des angeregten Trägers und die benötigte Minimalenergie ist gleich der Trägerbildungsenergie + Anregungsenergie des Trägers, während in der klassischen Theorie α im Grenzfall nur die Bildungswahrscheinlichkeit des Trägers mißt und daran anschließend in kontinuierlicher Reihe die Bildungswahrscheinlichkeit des verschieden stark angeregten Trägers und demgemäß die benötigte Minimalenergie zu deuten ist; α ist also hier nicht wie in der Bohrschen Theorie eine fest definierte Funktion nur der Energie, sondern bereits ein Mittelwert. Es sind dies fundamentale Unterschiede, die be-

sonders in dem gleich einzuführenden Begriff des „Anregungspotentials“ hervortreten. Daraus ergibt sich aber nun unmittelbar, daß die Schwierigkeiten (energetisch) für die klassische Theorie erst beginnen bei der Emission primär einatomiger neutraler Träger.

Wenden wir uns nun dem Verlauf der Anregungsfunktion zu, so können wir qualitativ darüber erfahrungsgemäß folgendes aussagen. f ist null, solange V kleiner ist als ein gewisser Schwellenwert V_0, und wiederum sehr klein, wenn V sehr groß ist; da für die Zwischenwerte f beträchtliche Beträge erreicht, so muß es also mindestens ein Maximum haben, das etwa bei $V = V_m$ liegen möge. Wir bezeichnen V_0 mit Anregungspotential, V_m mit Optimalpotential. Charakteristisch für die Anregungsfunktion ist dann offenbar neben der Größe des Anregungspotentials in weitgehendem Umfang die Lage des Maximums, d. h. der Betrag von $V_m - V_0$ oder die Steilheit des Anstiegs und die Steilheit des Abfalls vom Maximum nach größeren Energiewerten. Über die Größe des Anregungspotentials läßt sich generell sofort sagen, daß es cet. par. um so höher liegen muß, je höherwertiger oder je dissoziierter der Träger ist, eine Annahme, die aus allgemein energetischen Betrachtungen folgt und von Stark bekanntlich gerade dazu benutzt wurde, die Reihenfolge der Wertigkeit von Trägern festzulegen. Man kann nun aber, ebenfalls lediglich auf Grund der Energetik des Trägerbegriffes, auch für die Steilheit des Abfalls eine generelle Aussage ableiten. Ich möchte diese folgendermaßen formulieren: Wenn ein Gas zur Bildung verschiedener Träger fähig ist und wir diese ordnen nach steigenden Anregungspotentialen, so ist der Abfall der Anregungsfunktion eines Trägers um so steiler, je kleiner die Ordnungszahl des Trägers, je größer die Zahl der noch folgenden möglichen Trägerarten ist und je dichter die Anregungspotentiale der noch folgenden Träger an dem des betrachteten liegen. Es ist dieser Satz bei näherer Betrachtung im Anschluß an das Vorhergesagte fast selbstverständlich, so daß einige Worte zur Erläuterung genügen werden. Zu ergänzen ist derselbe noch in dem Sinn, daß vermutlich das Maximum auch nach Seite der kleinen Energien um so steiler ist, d. h. $V_m - V_0$ um so kleiner, je besser die

obigen Forderungen erfüllt sind. Die genannte Reihenfolge der verschiedenen Träger ist vermutlich in großen Zügen die, daß an das neutrale Molekül sich die verschiedenen oder doch ein Teil der Ionisationsgrade desselben anschließen und darauf die verschiedenen steigenden Ionisationsgrade des Atoms bis hinauf zu dem höchstwertigen möglichen folgen. Während nun beispielsweise für das letztere der Abfall der *f*-Kurve ein Abbild der Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß auf das Molekül mindestens die zur hochstufigen Ionisation notwendigen Energiemengen übertragen werden und diese Wahrscheinlichkeit bekanntlich mit steigender Geschwindigkeit langsam und stetig abnimmt, kommt zu diesem — nur die rein dynamische Wechselwirkung beschreibenden Umstand[1]) — bei den vorhergehenden Gliedern der Reihe noch ein neues Moment. Die Anregungsfunktion eines solchen Trägers kann nicht ungestört abfallen, da mit zunehmender Energie erfahrungsgemäß in steigendem Maß die höherwertigen Träger gebildet werden. Da nun ferner die Trägerbildungsenergien der aufeinanderfolgenden Trägerarten nach allen Erfahrungen sich nur wenig voneinander unterscheiden, ist zu vermuten, daß die eben erwähnten Verhältnisse nicht nur von Einfluß sind auf die Steilheit des Abfalles der Anregungsfunktion, sondern auch auf die Lage des Maximums derselben. Dieses kommt sozusagen in reiner Form überhaupt nicht zur Ausbildung, da die Kurve der Anregungsfunktion durch die Entstehung der höherwertigen Träger abgeschnitten wird. Für die Bohrsche Theorie scheint mir hier aber eine gewisse Schwierigkeit zu bestehen, die deshalb bemerkenswert ist, als das eben Gesagte nicht nur als eine rein theoretische Folgerung gelten kann, sondern wie wir weiter unten sehen werden, an der Erfahrung eine direkte Bestätigung findet. Im Sinn des oben Gesagten müssen wir die verschiedenen aufeinanderfolgenden angeregten Zustände eines Bohrschen Modells auffassen als verschiedene Träger, deren Anregungspotentiale sich nur wenig voneinander unterscheiden, nämlich um die Differenzen ihrer Energieinhalte; es wäre deshalb zu erwarten, daß die Anregungsfunktion der ersten Glieder einer Serie steil abfallen, wofür keinerlei Anzeichen bis jetzt vorhanden sind.

1) Vgl. R. Seeliger, Jahrb. Rad. u. Elektr. 10. p. 481. 1913.

Ich werde auf die mancherlei interessanten hier anschließenden Fragen aus der „Statistik" des Bohrschen Modells demnächst a. a. O. zurückkommen.

§ 2. *Beobachtungsmaterial über die Anregungsfunktion.* Wie bereits bemerkt, kennt man bisher noch für keinen einzigen Träger den Verlauf der Anregungsfunktion. Am besten bekannt ist bis jetzt noch der erste durch das Anregungspotential gegebene Fixpunkt der *f*-Kurve für eine Reihe von Trägern und zwar in ziemlichem Umfang bezüglich der Reihenfolge der Anregungspotentiale, mit einiger Genauigkeit immerhin auch bezüglich der absoluten Größe. Die Schwierigkeiten bei der genauen Bestimmung von A-P. sind bekannt und liegen teils bei der notwendigen genauen Fixierung und Messung von Potentialdifferenzen, teils bei der subjektiven oder objektiven Feststellung des ersten Auftretens der zu untersuchenden Frequenz. Daß sich überhaupt A-P. mit der neuerdings erreichten Genauigkeit und Übereinstimmung haben fixieren lassen, ist auch abgesehen von diesen rein experimentellen Schwierigkeiten bemerkenswert, da man doch wohl annehmen muß, daß die Anregungsfunktion mit horizontaler Tangente im A-P. aus der Energieachse heraussteigt. Direkt festgestellt wurde die Existenz des Anregungspotentials und die Verschiedenheit desselben für verschiedene Frequenzen zum erstenmal von Gehrcke u. Seeliger[1]); anschließend wurden quantitative Messungen ausgeführt von Rau und von Holm[2]); die direkten Methoden — es handelt sich bisher um zwei wesentlich voneinander verschiedene Methoden — können hier als bekannt vorausgesetzt werden; indirekte Methoden (man vgl. außer dem eingangs zitierten grundlegenden Bericht von Stark etwa eine Notiz von Hardtke[3]) haben bisher nur zur Feststellung der relativen Reihenfolge verschiedener Anregungspotentiale geführt.

Die folgende Tabelle enthält die bisher *direkt beobachteten* Werte von Anregungspotentialen, die teils den zitierten Arbeiten, teils einer Besprechung der neuesten Untersuchungen

1) E. Gehrcke u. R. Seeliger, Verh. d. D. Phys. Ges. 14. p. 885, 1023. 1912.

2) H. Rau, Würzbg. Phys.-med. Gesellschaft 1914; R. Holm, Phys. Zeitschr. 20. p. 1. 1919.

3) O. Hardtke, Ann. d. Phys. 56. p. 383. 1919.

von Franck u. Hertz[1]) entnommen sind, auf welche besonders wegen der eingehenden Diskussion hingewiesen sei; außerdem sind die Träger der Frequenzsysteme jeweils angegeben und zwar nach J. Stark (l. c.) und soweit darüber Mitteilungen vorliegen, nach der Bohrschen Theorie.[2]) Generell möchte ich zu den Zahlenwerten bemerken, daß dieselben durchschnittlich etwa auf ± 1 Volt genau angesehen werden können, in manchen Fällen sogar auf einige Zehntel Volt. Ergänzt könnte die Tabelle werden durch zahlreiche Angaben qualitativer Natur, welche eine „Reihenfolge" der A-P. aufzustellen erlauben; darauf einzugehen würde hier aber zu weit führen.

Frequenz	Anregungspotential in Volt	Träger nach Stark	Träger nach der Quantentheorie
Na 5893	1	Na^+	Na
Cd 3260	4	—	Cd
Zn 3076	4	—	Zn
Hg 2536	5	Hg^+	Hg
Mg 2852	5	Mg^+	Mg
Hg 4358	8	Hg^{++}	—
H konst. Spektr. .	13	H_2^+-Elektron (Quantenpaar)	—
N pos. Bd. I . . .	13	N_2^+	—
H Viellinien	18	H_2^+	—
N pos. Bd. II . . .	18	N_2^+	—
N neg. Bd. NS . .	25	N_2^{++}	—
He- u. PHe-Serien .	25	He^+	He
H-Balmerserie . . .	27	H^+	H
He 4686, 4541 . . .	~80	He^{++}	He^+

Die Fragen nach der Deutung des Inhalts der Tabelle, sei es durch die Bohrsche Theorie, sei es im Sinne von Stark nach der klassischen Theorie, sind schon so vielfach diskutiert worden, daß hier nicht darauf eingegangen werden soll.

Ich möchte, um beim Thema zu bleiben, aber einige Worte hinzufügen bezüglich der Frage, ob die Anregungsfunktion für einen Träger einen absolut festen typischen Verlauf zeigt, oder ob Anzeichen dafür vorhanden sind, daß sie außer von der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen noch andere be-

1) J. Franck u. G. Hertz, Phys. Zeitschr. 20. p. 132. 1919.

2) J. Franck u. G. Hertz, l. c.; W. Kossel u. A. Sommerfeld, Verh. d. D. Phys. Ges. 21. p. 240. 1919.

stimmende Parameter enthält, da ich darauf bereits implizite eingegangen bin durch die Definition derselben als Grenzwert für $s = 0$. Wie ich aus dem Bericht von Franck u. Hertz entnehme, sind in der Tat Anzeichen dafür vorhanden, daß zunächst ein Punkt der f-Kurve, nämlich das Anregungspotential, auch von der Stoßzahl s abhängt und zwar in dem Sinn, daß es sich mit wachsendem s nach kleineren Werten hin verschiebt. Diese Erklärung im Rahmen der Bohrschen Theorie hat v. d. Bijl gegeben, die im Sinne der klassischen Theorie hat Stark in der sog. „partiellen" Ionisation vorweggenommen. Ich möchte hier aber darauf hinweisen, daß ich wohl zuerst eine Abhängigkeit der Anregungsfunktion überhaupt von der Stromdichte der erregenden Elektronen angenommen habe[1]), um gewisse Tatsachen, die in der geschichteten positiven Säule und am Kathodendunkelraum beobachtet wurden, zu deuten; die Verhältnisse liegen allerdings so kompliziert, daß es sich dabei nur um eine hinreichende, nicht auch um eine notwendige Hypothese handelt. Am günstigsten dürften die Verhältnisse nebenbei bemerkt liegen in Kanalstrahlen, in denen die Träger durch das neutrale Gas sich bewegen. Ich habe darauf in der zitierten Arbeit bereits hingewiesen unter Bezugnahme auf eine interessante Feststellung von W. Wien bezüglich der Abhängigkeit der „freien Weglänge" der Kanalstrahlenteilchen vom Druck, die Wien bereits im Sinn einer Abhängigkeit der aufeinanderfolgenden Stöße voneinander, also prinzipiell in derselben Richtung gedeutet hat; neuerdings hat endlich Huch[2]) seiner Theorie der Lichtemission von Kanalstrahlen eine Annahme zugrunde gelegt, die, in unser Gebiet übertragen, prinzipiell eine weitere Variationsmöglichkeit in der Auffassung der Anregungsfunktion bedeutet. Verfolgen wir nämlich den Grundgedanken von Huch weiter und fassen ihn etwas allgemeiner, so müssen wir die Möglichkeit offen lassen, daß die Anregungsfunktion auch noch abhängt von Stößen, welche der bereits angeregte Träger mit den neutralen Gasmolekülen macht. Es würde unter dieser an sich recht plausibeln Annahme — die sich übrigens im Prinzip

1) R. Seeliger, Ann. d. Phys. 38. p. 764. 1912.
2) G. Huch, Ann. d. Phys. 57. p. 1. 1918; 58. p. 201. 1919.

ebenfalls in meiner oben zitierten Arbeit findet — eine Abhängigkeit der Anregungsfunktion auch vom Druck resultieren, so daß man, falls man auf strenge Definitionen hält, dieser auch noch $\lim_{p=0}$ zufügen müßte. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß der genannte Druckeffekt sehr wohl eine Rolle spielen könnte; die mittlere Stoßzahl ist von der Größenordnung 10^{10} sec^{-1}, bei Atmosphärendruck (also von der Größenordnung 10^{8} bei den Drucken etwa in einer Entladungsröhre), die Abklingzeit nach der klassischen Theorie oder die mittlere Lebensdauer nach der Bohrschen Theorie von der Größenordnung 10^{-8} sec [1]), also die Zeit zwischen zwei Stößen jedenfalls vergleichbar mit der letzteren. Wenn es sich auch vorerst bei der Konstruierung einer Abhängigkeit der Anregungsfunktion von Stromdichte und Druck, namentlich bezüglich des letzteren, nur um eine physikalisch plausible Hypothese handelt, liegen also immerhin beachtenswerte Andeutungen dafür vor, daß diese Hypothesen einen realen Hintergrund haben und man wird jedenfalls gut daran tun, sie als nützlichen Fingerzeig bei der Anwendung des Begriffs der Anregungsfunktion zur Deutung namentlich mancher Erscheinungen in der Glimmentladung im Auge zu behalten.

Wesentlich dürftiger als die für das Anregungspotential zur Verfügung stehenden Daten sind nun bisher Angaben über den weiteren Verlauf von Anregungsfunktionen, wobei, wie oben gesagt, in erster Linie die Lage des Maximums (das Optimalpotential) und die Steilheit des Abfalls nach diesem interessieren würden. Ich möchte zuerst die wenigen Stellen anführen, die ich in der Literatur darüber gefunden habe bzw. die sich unmittelbar zu dem genannten Zweck benutzen lassen. Den ersten direkten Hinweis darauf, daß für gewisse Frequenzen die A-F. jedenfalls sehr rasch abklingt und daß das Maximum bereits kurz hinter dem Anregungspotential erreicht wird, ist aus Anregungsversuchen an den positiven Stickstoffbanden zu entnehmen [2]); an zwei Stellen des verzögerten Kathodenstrahls, an welchen die Energie der anregenden Elektronen um nur

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 49. p. 781. 1915; O. Stern und M. Vollmer, Phys. Zeitschr. 20. p. 183. 1919.

2) R. Seeliger, Phys. Zeitschr. 16. p. 55. 1915.

etwa 50 Volt differierte, und an deren einer sie sehr nahe gleich dem Anregungspotential war, fand ich z. B. die folgenden Intensitäten in der Reihenfolge steigender Elektronengeschwindigkeit:

λ 4666	mittel	fehlt
λ 4269	stark	sehr schwach
λ 3865	mittel	fehlt.

Ausgedrückt in unserem Sinn wird daraus also eindeutig zu schließen sein, daß die Anregungsfunktion des Trägers dieser Banden schon ca. 50 Volt oberhalb des Anregungspotentials das Maximum überschritten hat und offenbar sehr steil absinkt. Weitere diesbezügliche Beobachtungen hat ferner Rau l. c. mitgeteilt für die Linien der zweiten Nebenserie des Heliums (und analog für die der zweiten Nebenserie von Quecksilber); nach seinen Angaben nimmt die Intensität dieser Linien schon wenige Volt oberhalb des Anregungspotentials merklich ab und ist bei 50 Volt bereits sehr schwach. Eine scharfe *obere* Grenze der Anregungsgeschwindigkeit, wie sie Rau analog zu der unteren Grenze des Anregungspotentials vermutet, ist aber nach dem vorhergehenden auf keinen Fall zu erwarten. Zu diesen wenigen direkten Beobachtungen kommen nun recht viele, allerdings vorerst nur qualitativ ausbeutbare, an der Glimmentladung, von denen am auffälligsten das bekannte Verhalten der Funken- und Bogenlinien sein dürfte. Als besonders markantes Beispiel möchte ich etwa die folgenden anführen, die aus einer Untersuchung der Lichtemission von Metalldämpfen[1]) in der Glimmentladung entnommen sind, im übrigen aber wieder auf den eingehenden Bericht von Stark l. c. hinweisen, in dem man das gesamte Material verarbeitet findet:

Linie	positive Säure	negat. Glimmlicht
Cd 5140	mittel	sehr schwach
Cd 4413	mittel	sehr schwach
Zn 2582	stark	mittel
Mg 4703	stark	schwach
Te 3175	stark	schwach
Te 2769	sehr stark	mittel
Te 2530	sehr stark	sehr schwach

1) R. Seeliger u. L. Janicki, Ann. d. Phys. 44. p. 1151. 1914.

Das Charakteristische aller hierher gehörenden Tatsachen kann man generell dahin zusammenfassen, daß eine Frequenz stärker emittiert wird von langsamen Strahlen wie von schnellen. Die richtige Deutung hat zuerst, wie wir bereits erwähnten, Stark auf Grund des Trägerbegriffes gegeben. Vom Standpunkt der Anregungsfunktion läßt sich die Sachlage generell dahin formulieren, daß wir es hier zu tun haben mit Erscheinungen, die mit dem „Ende" der Anregungsfunktion zusammenhängen, während umgekehrt die Tatsache, daß eine Frequenz stärker emittiert wird von schnellen Strahlen als von langsamen, zusammenhängt mit dem „Anfang" der Anregungsfunktion. Es ist damit zugleich deutlich die Bedeutung der beiden Klassen von Anregungsbeobachtungen für das Studium der Anregungsfunktion herausgehoben und umgekehrt nun klar ersichtlich, in welchem Umfang diese zur Erklärung der „Mischung von Spektren" heranzuziehen ist.

Zum Schluß möchte ich noch hinweisen auf einen Komplex von Erscheinungen, den ich kürzlich gefunden habe[1]) und die mir deshalb interessant zu sein scheinen, weil sie zu den mit dem Ende der Anregungsfunktion zusammenhängenden Tatsachen gehören. Eine Untersuchung der optischen Verhältnisse im Glimmlichtsaum und im Dunkelraum hatte ergeben, daß zwar alle Frequenzen beim Übergang vom Dunkelraum zum Glimmlicht einen mehr oder minder ausgeprägten Intensitätsanstieg zeigen, daß die Form und Lage dieses Anstiegs aber in charakteristischer Weise verschieden ist für die einzelnen Frequenzen. Betrachten wir zunächst die Lage des Anstiegs relativ zur Kathode, so lassen sich die Frequenzen (man vgl. die grob schematisierte Fig. 1) ordnen in eine Reihe nach wachsender Entfernung des Anstiegs von der Kathode; es ist nun auffallend, daß diese Reihe mit wenigen Ausnahmen übereinstimmt mit der Reihenfolge des Anregungspotentials und zwar derart, daß eine Frequenz um so später ansteigt, je kleiner ihr Anregungspotential. Qualitativ läßt sich dies folgendermaßen deuten. Die Vorstellungen, die man sich über die Vorgänge vor der Kathode gebildet hat, führen jedenfalls

1) R. Seeliger u. E. Pommerrenig, Ann. d. Phys. **59**. p. 589. 1919.

zu dem Ergebnis, daß die Energieverteilung der in einem Querschnitt zum Stoß kommenden Elektronen sich zugunsten der kleineren Energiewerte verschiebt mit wachsender Entfernung von der Kathode. Im einzelnen liegen die Verhältnisse außerordentlich kompliziert und sind nur unter Aufwand

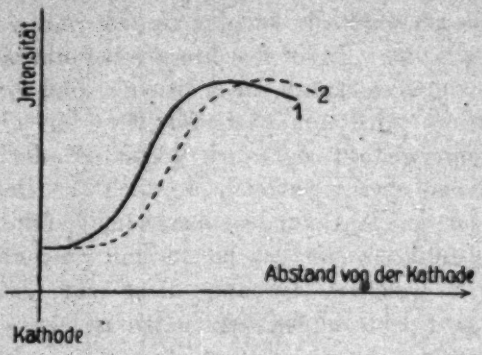


Fig. 1.

weit hergeholter Hilfsbetrachtungen zu bewältigen, die nicht hierher gehören und an anderer Stelle gegeben werden sollen; wir wollen uns hier begnügen mit den folgenden qualitativen Überlegungen, welche direkt mit der Anregungsfunktion zusammenhängen. Ist $f(V)$ die Anregungsfunktion einer Frequenz, $\varphi(V)$ die Energieverteilung der Elektronen in dem betrachteten Querschnitt, V_0 das Anregungspotential der Frequenz und V das Potential des Querschnitts gegen die Kathode, so ist die Intensität der Frequenz in dem Querschnitt proportional

$$J \sim \int_{V_0}^{V} f(V)\varphi(V)\,dV.$$

f ist nun natürlich überall dasselbe für dieselbe Frequenz, φ dagegen ändert sich mit der Lage des Querschnitts in der eben angegebenen Weise, so daß sich also mit wachsender Entfernung von der Kathode gewissermaßen die φ-Kurve von Seite der größeren Energiewerte her über die f-Kurve hinwegschiebt. Man erkennt auch ohne eingehende Rechnung, daß dann die Intensität für verschiedene Frequenzen (also nunmehr für jeweils gleiches φ aber verschiedene f) im allgemeinen um so später zu einem Maximum oder konstanten Endwert an-

steigen wird, bei desto kleineren Energiewerten das Maximum und der Abfall ihrer Anregungsfunktion liegt. Dies führt zusammen mit der oben angegebenen empirischen Beziehung zwischen Anregungspotential und Intensitätsanstieg zu dem Ergebnis, daß im allgemeinen die Anregungsfunktionen der verschiedenen Frequenzen geometrisch ähnlich in dem Sinn sein müssen, daß ihr Maximum bei um so größeren Energiewerten liegt, je höher ihre Anregungspotentiale sind. Neben diesem Resultat ergeben sich aber nun sofort noch eine Reihe anderer Folgerungen bezüglich der Anregungsfunktion. Aus den obigen Überlegungen folgt z. B., daß der Intensitätsanstieg im Glimmlichtsaum um so ausgeprägter sein wird, je steiler die Anregungsfunktion jenseits des Maximums abfällt. Nun haben die Beobachtungen ergeben, daß der Intensitätsanstieg um so ausgeprägter ist, je niederwertiger der Träger der betreffenden Frequenz ist, so daß wir also damit eine Bestätigung des p. 618 ausgesprochenen allgemeinen Gesetzes haben. Des allgemeinen Interesses wegen sei hier besonders hingewiesen auf das Verhalten der Balmerlinien des Wasserstoffs; diese zeigten nur einen sehr wenig ausgeprägten Intensitätsanstieg, ein Verhalten, das also unmittelbar in guter Übereinstimmung sein würde mit ihrer Zuordnung zu dem Träger H^+ nach Stark, dagegen bei der Zuordnung zu dem neutralen Atom noch eine Zusatzannahme zu erfordern scheint. Endlich sei noch auf folgendes hingewiesen. Manche Frequenzen (z. B. das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs und einige He-Linien) zeigten im Glimmlichtsaum ein ausgeprägtes, beiderseits steil abfallendes Maximum; ein solches deutet aber nach unseren allgemeinen Überlegungen darauf hin, daß bereits der Anfang (Anstieg) der Anregungsfunktion eine maßgebende Rolle spielt und diese also ein enges und steiles Maximum hat.

§ 3. *Anwendungen.* Eine mehr quantitative Durchführung der bisherigen Überlegungen in den vielen, namentlich in der Glimmentladung sich bietenden Anwendungsmöglichkeiten stößt auf die ernstlichsten Schwierigkeiten. Wie man sich aber sofort überzeugt, liegen diese Schwierigkeiten allein und stets in der Berechnung der Energieverteilungsfunktion $\varphi(V)$ der stoßenden Elektronen und zwar speziell darin, daß die quantitiven Daten für den Ausbau einer Kinetik der Elektronen noch

weitgehend fehlen. Es hat, wie ich glaube, vorerst noch keinen Zweck, diesem Mangel etwa durch hypothetische Annahmen abhelfen und so die Möglichkeit einer analytischen Behandlung erzwingen zu wollen. Ich will deshalb im folgenden nur noch zwei Anwendungen geben, welche eine Diskussion in befriedigendem Sinn zulassen.

Die erste betrifft die Verhältnisse in der ungeschichteten positiven Linie, für welche die Sachlage insofern besonders einfach ist, als alle Querschnitte als vollkommen gleichwertig zu betrachten sind. Trotzdem sind im allgemeinen auch hier die Dinge noch nicht reif für eine quantitative Analyse, wenn man nicht gewisse spezialisierende Vereinfachungen vornimmt, die man aber immerhin so treffen kann, daß denselben eine physikalisch begründete Realisationsmöglichkeit zukommt. Ist der Potentialgradient in der positiven Säule V_0 (Volt/cm), so hat ein Elektron, das aus einem Querschnitt x stammt, in dem Querschnitt ξ die Energie $V_0(\xi - x)$, falls es auf seinem Weg keinen Zusammenstoß erlitten hat; zu den Elektronen, welche im Querschnitt ξ mit der genannten Energie stoßen, kommen nun aber offenbar noch Elektronen mit allen möglichen anderen Energien, teils solche, welche aus größerer Entfernung als $(\xi - x)$ stammen, teils solche, welche frei auf dem Zwischenweg Zusammenstöße mit oder ohne Energieverlust erlitten haben oder welche rückdiffundiert sind. Wir betrachten nun speziell eine Frequenz, deren Anregungsfunktion ein steiles schmales Maximum hat, wie die der p. 627 angeführten Frequenzen. Dann scheiden von vornherein für die Berechnung der Intensität alle Elektronen aus, deren Energie groß ist; es kommen nur Elektronen, deren Energie im Bereich V_1 bis V_2 liegt, in Betracht, wenn V_1 das Anregungspotential, V_2 ein Energiewert ist, bei welchem die Anregungsfunktion bereits auf zu vernachlässigende Beträge abgeklungen ist. Denken wir uns nun dem Gas ein elektronegatives Gas beigemischt, so werden Elektronen, die in einem Querschnitt ξ stoßen, nur sehr selten in den Energiebereich $V_2 - V_1$ durch Zwischenstöße hineingelangen können; es folgt dies aus der Tatsache[1]), daß für langsame Elektronen (V_2 soll

1) Vgl. Ph. Lenard, Heidelbg. Akad. 1918. Nr. 5. (Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten.)

klein sein, etwa < 100 Volt) die Zahl der absorbierenden Stöße gleich ist der Zahl der gaskinetischen Stöße. Dann müssen also alle im Querschnitt ξ durch Stoß zur Lichtemission anregenden Elektronen zwischen den zwei Querschnitten x_1 und x_2 entstanden sein, deren Lage gegeben ist durch

$$(1) \qquad (\xi - x_1) V_0 = V_1 \qquad (\xi - x_2) V_0 = V_2$$

und sie müssen den Zwischenweg frei durchlaufen haben. Die Aufgabe wird dadurch der Behandlung mit großer Näherung in einfachster Weise zugänglich. Ist L die mittlere freie Weglänge der Elektronen, so ist nach bekannten Formeln der Gastheorie die im Querschnitt $d\xi$ in der betrachteten Frequenz emittierte Intensität proportional

$$(2) \qquad J \sim \frac{i_0 \, d\xi}{L} \int_{x_1}^{x_2} e^{-\frac{\xi - x}{L}} f(V) \, dx,$$

wenn i_0 die Anzahl der in jedem Querschnitt entstehenden Elektronen ist. Setzen wir für f den Mittelwert f_0 im „Anregungsbereich" $V_2 - V_1$, so wird also in Verbindung mit Gl. (1)

$$(3) \qquad J \sim i_0 f_0 \cdot d\xi \cdot (e^{-V_1/V_0 L} - e^{-V_2/V_0 L})$$

und diese Formel gibt also in sehr einfacher Weise die Intensität als Funktion der Versuchsparameter i_0, L, V_0 und der die Anregungsfunktion charakterisierenden Größen f_0, V_1 und V_2. Wir haben damit ein einfachstes Beispiel für die „Mischung von Spektren", wenn wir uns die Gl. (3) angewandt denken auf zwei Frequenzen $(f_0 \; V_1 \; V_2)$ und $(f_0' \; V_1' \; V_2')$, insofern als wir nun die Verschiebung des Intensitätsverhältnisses dieser beiden Frequenzen mit einer Variation der Entladungsbedingungen finden können allein aus den Konstanten der Anregungsfunktionen.

Zu Gl. (3) sind nun noch einige Bemerkungen zu machen.[1]) Bemerkenswert ist, daß in derselben nur das Produkt $V_0 L$ auftritt, also eine Vergrößerung des Gradienten in Übereinstimmung mit der üblichen Anschauung ebenso wirkt wie eine Verringerung des Druckes. Hier sind V_2 und V_1 klein gegen

1) Die experimentellen Unterlagen sind entnommen aus R. Seeliger, Handb. d. Rad. Bd. III (positive Säule).

$v_0 L$, so gibt eine Reihenentwicklung, daß J proportional ist $\frac{V_2 - V_1}{V_0 L}$, also proportional dem Anregungsbereich und dem Druck, umgekehrt proportional dem Gradienten. Die Abhängigkeit von der Stromdichte steckt außer natürlich in i_1 auch in V_0, da dieser von der Stromdichte abhängt; man erkennt also generell nun eine Erklärung des Verhaltens mancher Frequenzen, in ihrer Intensität nicht proportional der Stromdichte zu steigen. Endlich ist es noch ganz interessant zuzusehen, unter welchen Bedingungen cet. par. die Intensität steigt mit steigendem $V_0 L$ oder umgekehrt. Bezeichnen wir $V_1/V_0 L$ mit ζ, $V_2/V_0 L$ mit η, so ist die Bedingung dafür, daß

(4) $$\eta e^{-\eta} < \zeta \cdot e^{-\zeta}.$$

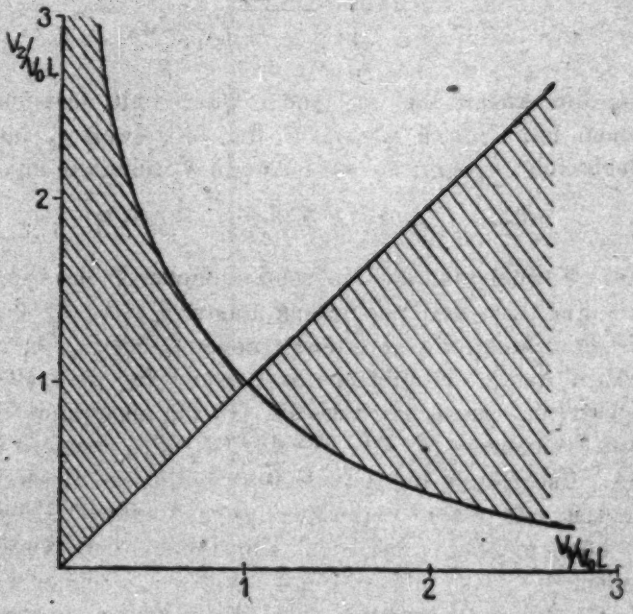


Fig. 2.

Die Lösung dieser transzendenten Gleichung ist gegeben in Fig. 2; für alle Wertepaare innerhalb des schraffierten Gebietes nimmt die Intensität zu mit abnehmendem $V_0 L$, für alle Wertepaare außerhalb dagegen ab. Zur Beurteilung der quantitativen Verhältnisse mögen dabei die folgenden Angaben dienen.

Die mittlere freie Weglänge der Elektronen ($4 \cdot \sqrt{2} \cdot$ mittl. fr. Weglänge der Gasmoleküle) ist bei einem Druck von 1 mm Hg rund $5 \cdot 10^{-2}$ cm; das Anregungspotential V_1 ist von der Größenordnung 10 Volt. Damit man also in Fig. 2 sich auf der Abszissenachse bei Werten der Größenordnung 1 befindet, wo die Verhältnisse für die Auffindung von Verschiebungseffekten am günstigsten sind, müßte V_1 von der Größenordnung einiger Hundert Volt sein. Man wird also mit geringen Stromdichten (und eventuell bei tiefem Druck), vor allem aber in engen Röhren arbeiten müssen.

Als zweites Beispiel möchte ich die interessanten Beobachtungen an „künstlichen Dunkelräumen" behandeln, die kürzlich Holm[1]) mitgeteilt hat; eine Kritik der von Holm im Zusammenhang damit durchgeführten Beweis des Dunkelraumes habe ich bereits kurz in der p. 625 zitierten Arbeit gegeben, so daß es sich hier nun umgekehrt darum handeln soll, die Holmschen Versuche mit Hilfe der Anregungsfunktion zu verstehen. Jedenfalls ist es von prinzipieller Bedeutung für die ganzen modernen Anschauungen über die Anregung der Lichtemission durch Elektronenstoß, ob man mit der Annahme allein auskommt, daß der Charakter des emittierten Lichtes nur abhängt von der Energie der stoßenden Elektronen oder ob man, wie dies Holm meint, außerdem noch andere Annahmen machen muß. Deshalb scheint es mir von Wichtigkeit zu sein, zu untersuchen, ob die von Holm beschriebenen Effekte durch die erstere Annahme allein nicht ihre Deutung finden können und ich glaube dies in der Tat durch eine Anwendung der Anregungsfunktion zeigen zu können. Wie gleich bemerkt sei, gehören die zu besprechenden Erscheinungen zu denen, welche in der bereits benutzten Bezeichnung mit dem Ende der Anregungsfunktion zusammenhängen.

Die Versuchsanordnung von Holm bestand aus einer Wehneltkathode K und drei Netzen N_1 N_2 N_3 in Richtung der Elektronenstrahlen im Abstand von $^1/_2 - 1$ mittl. freie Elektronenweglängen. Wir wollen den auffallendsten der Holmschen Effekte herausgreifen, welcher auftrat z. B. für die Potentiale

1) R. Holm u. Th. Krüger, Phys. Zeitschr. 20. p. 1. 1919.

K (0) N_1 (+ 10 Volt), N_2 (+ 20 Volt), N_3 (> + 100 Volt) und darin bestand, daß folgende Spektren emittiert wurden.[1])

	Zwischen N_2 und N_3	Hinter N_3 (und vor N_2)	
Wasserstoff	Balmerserie stark Viellinienspektrum schwach Kontinuierl. Spektrum fehlt	Balmerserie Viellinienspektrum Kontinuierl. Spektr.	stark schwach
Stickstoff	Negative Banden stark Positive Banden fehlen	Negative Banden Positive Banden	stark

Das Wesentliche ist das Verschwinden bzw. die Schwächung gewisser Teilspektren zwischen N_2 und N_3, wenn dort ein starkes Feld herrschte, ein Effekt, der sich nach Holm nicht erklären läßt durch die Energieverhältnisse allein, weil 1. hinter N_3 diese Schwächung wieder aufgehoben war, 2. weil die Begrenzung des „künstlichen Dunkelraumes" ziemlich scharf durch die beiden Netze N_2 und N_3 gegeben war. Die Deutung scheint mir nun aber mit Hilfe der Anregungsfunktion verhältnismäßig einfach zu sein und keinerlei neue Annahmen zu erfordern, in folgender Weise:

a) Damit in dem Gebiet zwischen N_2 und N_3 die genannten Frequenzen geschwächt sind, muß dort die Energie der Elektronen zum größten Teil bereits bei Werten liegen, welche jenseits der offenbar steil abfallenden Anregungsfunktionen der fraglichen Frequenzen liegen; aus dem vorhergehenden geht jedenfalls hervor, daß gerade für die von Holm angeführten Frequenzen (Viellinien, kontinuierl. Spektrum, positive N-Banden), ein relativ steiler Abfall der A-F. anzunehmen ist, während die ungeschwächten Frequenzen (Balmerlinien, negative N-Banden) eine jedenfalls viel langsamer abfallende Anregungsfunktion haben. Die scharfe Grenze bei N_2 kommt dadurch zustande, daß das Feld zwischen N_2 und N_3 durchaus nicht homogen ist, sondern im Gegenteil der Abfall zum großen Teil an N_2 (der Kathode) liegt[2]); dadurch erleiden alle durch N_3 hindurch-

1) Ich nehme aus dem von Holm mitgeteilten Material natürlich nur die Daten heraus, welche uns hier speziell interessieren und um deren Deutung es sich handelt.

2) Man vgl. etwa die Fig. 26. p. 91 bei J. J. Thomson, Electr. through Gases, 2 ed. Holm weist übrigens selbst mehrfach auf die Existenz merklicher Raumladungen zwischen den Netzen hin.

tretenden Elektronen in einer relativ schmalen Schicht einen Energiesprung. Die Zahl der sekundär zwischen N_2 und N_3 gebildeten und dann mit geringer Energie nochmals stoßenden Elektronen ist klein, da der Abstand $N_3 N_3$ nur etwa $^1/_2$ freie Weglängen umfaßt.

b) In dem feldfreien Raum hinter N_3 haben zwar alle durchgehenden Elektronen eine Energie $\leqq P_3$, dem Potential von N_3. Dazu kommen nun aber noch alle sekundären, rückdiffundierten und reflektierten Elektronen usw., so daß wir dort ein diffuses Gewirr von Elektronenbahnen kleiner Energie über das primäre Strahlenbündel großer Energie überlagert haben. Die scharfe Grenze bei N_3 kommt dadurch zustande, daß diese diffusen Elektronen nun natürlich nicht durch den „Anodenfall“ [1]) an N_3 hindurchdringen und in den Raum zwischen N_2 und N_3 hineinfliegen können. Der Potentialfall an N_3 ist zwar wesentlich kleiner als der an N_2, genügt aber zur Abschirmung gerade der langsamen diffusen, hier in Betracht kommenden Elektronen.

Die Deutung ließe sich noch vielmehr ins Einzelne gehend durchführen, quantitativ gestalten und auch durch einige einfache Kontrollversuche direkt stützen; ich glaube aber, daß auch die auf das Prinzipielle gerichteten obigen kurzen Bemerkungen genügen werden.

Zum Schluß möchte ich nur noch auf einen Punkt hinweisen, in dem die im Vorhergehenden ausgeführten Bemerkungen unbedingt und generell einer Ergänzung bedürfen. Wir haben nämlich bisher die Rolle der positiven Ionen bei der Emissionsanregung vollkommen vernachlässigt. Es ist dies natürlich auch in Strenge erlaubt für alle die Fälle, in denen man es nur oder in der Hauptsache mit Anregung durch Elektronenstoß zu tun hat und es werden in diesen die über die Anregungsfunktion zusammengestellten Schlüsse auch nicht davon berührt. In vielen anderen Fällen dagegen, wozu z. B. gerade die positive Säule gehört, ist die totale Emission superponiert aus der hier behandelten und aus einer durch positive Ionen, so daß wir also erst einen Teil des Problems bewältigt haben.

1) Vgl. Anm. 2 auf vorhergehender Seite.

Bezüglich der positiven Ionen liegen nun bekanntlich die Verhältnisse nicht nur an sich außerordentlich viel komplizierter, da man es mit ruhender und mit bewegter Intensität zu tun hat, sondern es fehlt auch bisher noch so gut wie ganz an allem empirischen Material; man kennt weder das Anregungspotential noch irgend einen anderen Punkt im Verlauf der Anregungskurve. Eine der hier für die Elektronen gegebenen analoge Diskussion scheint mir deshalb vorerst nicht angebracht zu sein.

Greifswald, Phys. Inst. d. Universität, Mitte Juni 1919.

(Eingegangen 21. Juni 1919.)

3. *Zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten in Gasen;*
von Karl F. Herzfeld.

Einleitung.

Während die Behandlung von chemischen Gleichgewichten durch das Nernstsche Wärmetheorem und die Berechnung der chemischen Konstanten durch Sackur, Stern und Tetrodé[1]) zu einem gewissen Abschluß[2]) gekommen ist, fehlt diese Vollendung auf dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeiten noch durchaus. Das liegt teilweise an der Theorie, für die ja ganz ebenso wie in der Statistik die Berechnung von Gleichgewichten viel leichter ist als diejenige der Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, da man hierzu eine genaue Kenntnis des Mechanismus braucht. Teilweise aber liegt es auch an den experimentellen Verhältnissen, denn bei Lösungen, bei denen zahlreiche Geschwindigkeitskonstanten gemessen sind, sind die Bedingungen durch die Mitwirkung des Lösungsmittels äußerst kompliziert, auch fehlt noch überhaupt eine abschließende Theorie der Flüssigkeiten. Nur bei Gasen wird man Einfachheit und Übersichtlichkeit erwarten. Hier aber gehen die Reaktionen häufig nur bei hohen Temperaturen mit merklicher Geschwindigkeit vor sich, was die Messung sehr erschwert und bei den wenigen gemessenen Fällen machen sich oft störende Einflüsse der Gefäßwände bemerkbar, so daß wir dann überhaupt keine homogene Gasreaktion haben, sondern eine durch Diffusionsgeschwindigkeiten und Adsorptionsgleichgewichte verschleierte Konstante messen. Immerhin sind einige wenige Fälle bekannt, die für die Theorie benützbar sind. Ein Umstand, der dabei gleich von vornherein

1) O. Sackur, Nernstfestschrift p. 405. 1912; Ann. d. Phys. 40. p. 67. 1913; O. Stern, Physik. Zeitschr. 14. p. 629. 1913; H. Tetrodé Ann. d. Phys. 38. p. 434. 1912; 39. p. 255. 1912.

2) Vgl. etwa W. Nernst, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918.

ins Auge springt, ist der große Temperaturkoeffizient. Die Geschwindigkeit steigt nämlich bei 10° Temperaturerhöhung um etwa das Doppelte. Schon Arrhenius hat bei Lösungen versucht, das so zu deuten, daß nicht alle Moleküle reaktionsfähig sind, sondern nur ein bestimmter „aktiver" Bruchteil, dessen relative Menge mit der Temperatur rasch steigt.[1]) Ähnliche Annahmen machen Euler[2]) und Kullgren[3]), die die Ionen als aktiven Bestandteil ansehen. Doch ist diese Annahme mit der experimentellen Tatsache, nach denen Ionisation und chemische Aktivität durchaus nicht parallel gehen, heute nicht mehr in Einklang zu bringen. Eine Reihe von Formeln wurden in formaler Weise von van t'Hoff, Berthelot, Kooy[4]) angegeben, die einfach der Bedingung zu genügen haben, daß das Geschwindigkeitsverhältnis von Reaktion und Gegenreaktion, welches die Gleichgewichtskonstante gibt, mit der Reaktionsisochore in Einklang ist, ein Gedankengang, den wir später bei Trautz wieder begegnen werden. Kinetische Betrachtungen wurden von Natanson[5]) und G. Jäger[6]) schon früh auf die Berechnung von Gleichgewichtskonstanten angewandt, in ihren Formeln stecken implizite schon zahlreiche spätere kinetische Formeln für die Geschwindigkeitskonstante, ohne daß aber diese Anwendung, für die ja damals kein experimentelles Material vorlag, schon gemacht worden wäre.

Die erste ausführliche kinetische Formel für eine Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung stammt von H. Goldschmidt[7]), er macht die Annahme, daß alle Moleküle zerfallen, bei denen die kinetische Energie der Bestandteile einen gewissen Wert überschreitet.

Seine Formel unterscheidet sich von denen Krügers und Trautz dadurch, daß für ein bestimmtes Molekül die Zerfallsgeschwindigkeit konstant gesetzt wird, wenn nur über-

1) Sv. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. **4.** p. 226. 1888.
2) H. Euler, Zeitschr. f. phys. Chem. **38.** p. 641. 1901.
3) C. Kullgren, Zeitschr. f. phys. Chem. **43.** p. 703. 1903.
4) van t'Hoff, Studien zur chem. Dynamik, Amsterdam 1896. p. 124; Berthelot, Ann. de chim. et de phys. **186.** p. 110; Kooy, Zeitschr. f. phys. Chem. **12.** p. 155. 1893.
5) L. Natanson, Wied. Ann. **38.** p. 288. 1889.
6) G. Jäger, Wien. Ber. **100.** p. 1182. 1891; **104.** p. 671. 1895.
7) H. Goldschmidt, **10.** p. 206. 1909.

haupt die Zerfallsbedingung erfüllt ist. Anwendungen werden keine gemacht. Die nächste Arbeit stammt von F. Krüger[1]), seine Betrachtungsweise ist ähnlich einer später von O. Stern[2]) zur Berechnung des Dampfdrucks angewandten. Man denke sich das eine der im Molekül verbundenen Atome mit einer Wirkungssphäre umgeben, innerhalb deren das andere Atom freibeweglich ist (also mit derselben spezifischen Wärme wie ein freies). Ist es innerhalb der Wirkungssphäre, so gilt es als gebunden, sonst ist es frei. Dann berechnet er die Zahl derjenigen Atome, die *von innen* auf die Oberfläche der Wirkungssphäre mit einer Energie auftreffen, die zum Austritt genügt. Diese Zahl ist die Zahl der zerfallenen Moleküle. Verbindung tritt bei jedem Auftreffen von außen her ein. Auch hier liegen keine Zahlenrechnungen vor. Der große Temperaturkoeffizient für Reaktionen erster Ordnung folgt aus der Theorie, dagegen tritt die Temperatur in die Reaktion zweiter Ordnung nur durch den aus der Stoßzahl folgenden Faktor $\sqrt{T}$ ein, was einem Temperaturkoeffizient von wenigen Prozent für 10 Grad entspricht. Zwar liegen Messungen über den Zusammentritt von Atomen noch nicht vor, doch sind die darauf bezüglichen Annahmen in allen späteren Theorien beibehalten.

Eine Arbeit von A. March[3]) ist allgemeineren Inhalts. Er betrachtet die Teilchen im Phasenraum. Sie sollen dann aneinander gebunden sein, wenn die Differenz ihrer (allgemeinen) Koordinaten einen bestimmten Wert unterschreitet. Zerfall oder Verbindung findet also dann statt, wenn ein Phasenpunkt durch die entsprechende Grenzfläche im Phasenraum von innen nach außen bzw. umgekehrt durchtritt. Die Geschwindigkeit dieser Durchtritte wird durch die Geschwindigkeit, mit der sich die Energie mit der Zeit ändert, ausgedrückt. Auf spezielle Systeme werden die Überlegungen nicht angewendet.

In sehr zahlreichen Veröffentlichungen hat sich M. Trautz mit der Theorie der Gasreaktionsgeschwindigkeiten beschäftigt; seine Theorie hat seit 1909 eine starke Entwicklung durchgemacht. In seinen ersten Arbeiten[4]) ging er folgendermaßen

1) F. Krüger, Gött. Nachr. 1908. p. 318.
2) O. Stern, Physik. Zeitschr. 14. p. 629. 1913.
3) A. March, Physik. Zeitschr. 18. p. 53. 1917.
4) M. Trautz, Zeitschr. f. Elektroch. 15. p. 692. 1909; Zeitschr. f. phys. Chem. 66. p. 496. 1909.

vor: Man schreibe den Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten einer Gasreaktion in seiner vollständigen Form nach dem Nernstschen Wärmetheorem auf. Dann zerfällt die rechte Seite in eine Summe von Ausdrücken, die sich entweder auf die Anfangs- oder auf die Endstoffe beziehen (mit Ausnahme der Wärmetönung). Die linke Seite ist die Differenz der Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Nun stellt Trautz folgenden Satz auf: Im Beginne der Reaktion ist nur der Ausgangsstoff vorhanden, die Größen, die sich auf das Endprodukt beziehen, dürfen in der Reaktionsgeschwindigkeit daher nicht vorkommen, oder: prädisponierende Verwandtschaft gibt es nicht. Er ordnet daher die rechtsstehenden Größen eindeutig einer der beiden Geschwindigkeitskonstanten zu, auch die Wärmetönung muß in zwei Teile zerlegt werden, deren jeder sich nur auf den zugehörigen Ausgangsstoff bezieht. Sie werden als „Aktivierungswärmen" gedeutet, als Energien, die zur Überführung in einen aktiven Zwischenstoff nötig sind. Als dieser aktive Zwischenstoff werden in der ersten Arbeit die freien Atome angenommen, ein Standpunkt, der jedoch schon in der nächsten Arbeit verlassen wird. Nun kann man ohne Widerspruch befürchten zu müssen, noch zu jeder Konstante gleiche Größen addieren, da diese ja bei der Differenzbildung herausfallen. Temperaturfunktionen zu addieren lehnt Trautz vorderhand ab, da hierzu kein Grund vorliege, dagegen muß aus dimensionellen Gründen eine Konstante $\varkappa$ addiert werden. In der nächsten Arbeit[1]) wird die Annahme des primären Zerfalls in Atome aufgegeben und wird darauf hingewiesen, daß verschiedene Reaktionswege möglich sind, die verschiedenen Zwischenstoffen entsprechen. In einer weiteren[2]) Arbeit werden die so auf formalem Wege erhaltenen Formeln auf Beispiele angewandt, für die Konstante $\varkappa$ ergibt sich $\sim 10^{35}$. Eine folgende[3]) Arbeit gibt eine Übersicht der bisherigen Theorie, der Zwischenstoff soll nur unmerkbar kurze Zeit existieren, die tatsächlich gefundene Reaktion ist eine Überlagerung aller auf verschiedenen Wegen vor sich gehenden, diejenige mit der kleinsten Aktivierungswärme überwiegt. Hier

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 68. p. 295 u. 637. 1910.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 18. p. 513. 1912.
3) Zeitschr. f. Elektroch. 18. p. 908; Zeitschr. f. phys. Chem. 76. p. 129. 1911.

wird der Begriff der inneren Temperatur angewandt. Als nächste Stufe[1]) wird die Nitrosylbildung untersucht, die sich als dritter Ordnung erweist, die Konstante $\varkappa$ zeigt sich auch hier als von gleicher Größenordnung wie bei solchen zweiter Ordnung, womit die schon früher ausgesprochene Vermutung, sie bleibe von der Ordnung unabhängig, bestätigt erscheint. Trautz versucht nun seine bisher formal eingeführten Konstanten kinetisch zu deuten. Das geschieht versuchsweise[2]) zuerst 1915, wo die Konstante $\varkappa$ als eine Art Stoßzahl angesprochen wird, allerdings nicht als die gewöhnliche kinetische, doch sehr bald darauf geht Trautz für Reaktionen zweiter Ordnung daran[3]), seine Konstante mit der gewöhnlichen kinetischen Stoßzahl zu identifizieren und die Reaktionsgeschwindigkeit als Zahl der Zusammenstöße der aktiven Bestandteile zu deuten, wobei der Bruchteil der aktiven Moleküle zu $e^{-\frac{q}{RT}}$ angegeben wird. Doch nun tritt eine Schwierigkeit auf, in die Reaktionsgeschwindigkeiten sind bei der Zerlegung die Integrale über die spezifischen Wärmen $e^{-\int \frac{dT}{T^2} \int c\,dt}$ hineingekommen, deren Deutung Schwierigkeiten macht, weil infolge ihres negativen Vorzeichens die Energie die Reaktion scheinbar hemmt und die Zahlwerte nicht zu stimmen scheinen. Die Flugenergien, die ja für das einzelne Teilchen nichts Individuelles sind, könnte man eventuell schon in der Ausgangsgleichung für das Gleichgewicht gegenseitig wegstreichen, nicht so aber die inneren Energien. Um diese Schwierigkeiten herumzukommen, scheint es sehr wahrscheinlich, daß auch die inneren Energien additiv sind, dann könnte man nämlich auch sie als nichtindividuelle Größen schon in der Ausgangsgleichung gegenseitig wegheben, und brauchte sie nicht in die Geschwindigkeitskonstanten aufzunehmen. Da nun außerdem in der kinetischen Größe nichts von der spezifischen Wärme steht, muß Trautz sie auch deshalb aus seiner formal erhaltenen Formel wegbringen. Bei der nichtindividuellen Flugenergie geht das durch Hinüberschieben in die Gegenreaktion erster Ordnung, ebenso macht die Einführung des nun von der Gastheorie ge-

1) Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. 88. p. 285. 1914.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 21. p. 121. 1915.
3) Ber. der Heidelberger Ak. Abt. A. 1915. 2. Abh.

forderten Faktors $\sqrt{T}$ in beide keine Schwierigkeit, jedoch sind dadurch als Gegenreaktionen andere als erster oder zweiter Ordnung ausgeschlossen. Die Additivität wird nun aus den experimentellen Daten nachzuweisen versucht[1]), späterhin als angenähert gültig, nur bei gleichen Abweichungen von der Gasvollkommenheit als streng angesehen[2]) und mit seiner Erklärung der Temperaturabhängigkeit spezifischer Wärmen durch Thermotropie[3]) (Gleichgewicht verschiedener Moleküle, verschiedener spezifischer Wärme) in Zusammenhang gebracht. Inzwischen[4]) wird der Satz von der Unmöglichkeit anderer Gegenreaktionen als solcher zweiter oder erster Ordnung dahin erweitert, daß Reaktionen von dritter oder höherer Ordnung überhaupt unmöglich und durch solche niederer mit überlagerten Gleichgewichten zu erklären sind. Dies wird kinetisch dadurch erklärt, daß Zusammenstöße von mehr als zwei Molekülen unendlich selten sind; ebenso das gleichzeitige Zerfallen in mehr als zwei Stücke (Stoßdauersatz). In einer anderen Arbeit[5]) wird auch eine Formel für die Reaktion erster Ordnung abgeleitet, indem für ihren Eintritt Zusammenstöße der gebundenen Teilstücke in Moleküle maßgebend sein sollen. Für deren Berechnung wird eine Formel von Boltzmann für dichtgepackte Moleküle benützt.

In all diesen Arbeiten werden die Formeln eingehend mit den Messungsergebnissen sowohl für die Geschwindigkeitskonstanten, als auch für die Gleichgewichte verglichen, teilweise wird auch neues experimentelles Material beigebracht. Dadurch, daß in der Formel als einzige Unbekannte die Aktivierungswärme vorkommt, ist es möglich, aus einem einzigen Wert der Reaktionsgeschwindigkeit ihren Temperaturkoeffizienten oder umgekehrt zu berechnen, diesen Umstand benützt Trautz auch zur Voraussage noch nicht gemessener Größen. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist im allgemeinen sehr gut. In der ersten Hälfte 1917 ist also der Trautzsche Standpunkt kurz zusammengefaßt folgender: die Reaktion

1) Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. **98**. p. 177. 1915; **95**. p. 95. 1916.

2) Elster u. Geitelfestschrift p. 333. 1915.

3) Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. **97**. p. 113. 127. 241. 1917.

4) Zeitschr. f. Elektroch. **22**. p. 104. 1916.

5) Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. **96**. p. 1. 1916.

erster bzw. zweiter Ordnung erfolgt durch intra- bzw. intermolekulare Stöße von aktiven Zwischenstoffen, deren Gesamtmenge durch $e^{-\frac{q}{RT}}$ gegeben ist. Reaktionen höherer Ordnung existieren nicht. Um Übereinstimmung der thermodynamischen Formen mit den kinetischen und den Messungen zu erzielen, muß der Einfluß der inneren Energie herausfallen. Dazu wird die Additivität der spezifischen Wärmen $C_v - \frac{3}{2}R$ angenommen, doch wurde schon im Jahre 1915[1]) die andere Möglichkeit offen gelassen, daß die inneren spezifischen Wärmen praktisch durch eine in Reaktion und Gegenreaktion gemeinsam auftretende Funktion G kompensiert würden, wodurch zwar die zahlenmäßige Übereinstimmung mit der Erfahrung, nicht aber die kinetische Deutung erreicht war. In den folgenden Arbeiten[2]) wird nun nach Erkenntnis der Unmöglichkeit die strenge Additivität durchzuführen, die zweite eben erwähnte Möglichkeit aufgegriffen und als gemeinsame Funktion G das entsprechende Integral über die spezifische Wärme des Zwischenstoffes eingeführt, so daß in der Formel jetzt nur die Differenz der spezifischen Wärmen von inaktiven und aktiven Stoff stehen, wodurch der Zahlenwiderspruch wegfällt, die kinetische Deutung erfolgt dadurch, daß die beiden Integrale in den Faktor genommen werden, welcher den aktiven Bruchteil angibt. Eine weitere Untersuchung zeigt,[3]) wie man durch Variieren der Bedingungen aus den Messungen die zur Erklärung der Reaktionen scheinbar höherer Ordnung nötigen Gleichgewichte erschließen kann (kinetische Analyse). Der Versuch, die von Bodenstein[4]) gefundene Formel für die Bildung von Jodwasserstoff $H_2 + J_2 = 2\,HJ$ im Gegensatz zur Bromwasserstoffbildung[5]), die nach der Formel $H_2 + Br = H_2Br$ vor sich geht, auf den gleichen Vorgang wie bei Bromwasserstoff mit einem überlagerten Gleichgewicht zurückzuführen, scheint nach den in der vorliegenden Arbeit gegebenen Überlegungen (vgl. p. 665) nicht in Übereinstimmung mit den Tatsachen zu

1) Elster u. Geitelfestschrift. l. c.

2) Ber. d. Heidelberger Ak. 1917. Abt. A. 3. Abh.; Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. **102**. p. 81. 1917.

3) Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. **104**. p. 164. 1918.

4) M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. **29**. p. 295. 1899.

5) M. Bodenstein u. S. C. Lind, Zeitschr. f. physik. Chem. **57**. p. 168. 1907.

sein. Schließlich[1]) wird die Reaktion $2NO + O_2$ untersucht und in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. Betrachten wir zusammenfassend den jetzigen Stand der Trautzschen Theorien, so ist er folgender: eine Reaktion zweiter Ordnung tritt dann ein, wenn die entsprechenden Teilchen zusammenstoßen und sich bei diesem Stoße in einen aktiven Zustand befinden. Die aktive Menge ist entsprechend der Thermodynamik gegeben durch

$$e^{-\frac{q}{RT}} e^{-\int \frac{dT}{T^2} \int (C_p - C_p') dT}.$$

Mit diesem richtigen thermodynamischen Ansatz steht die Deutung von Trautz in Widerspruch, daß der aktive Zwischenstoff immer nur während Zeiten von der Größenordnung der Stoßdauer existieren soll. Ob der Zwischenstoff für alle Reaktionen, an denen ein gegebener Ausgangsstoff teilnehmen kann, der gleiche ist, ist nicht ersichtlich. Wie aus unseren Überlegungen hervorgehen wird, ist das nicht der Fall. Jedenfalls gestatten diese Annahmen die Vorausberechnung der absoluten Größe der Geschwindigkeit aus ihrem Temperaturkoeffizienten und umgekehrt. Für Reaktionen erster Ordnung sollen entsprechend intramolekulare Stöße maßgebend sein, doch scheinen mir unsere Vorstellungen auf diesem Gebiete noch zu schwankend, um begründete Schlüsse ziehen zu können. Stöße von mehr als 2 Molekülen treten nicht auf.

Reaktionen zweiter Ordnung.

Wir betrachten die Reaktion $A + B \rightarrow AB$. Damit die beiden Moleküle reagieren können, müssen sie zusammenstoßen. Die Zahl dieser Zusammenstöße in der Volumeneinheit ist nach der kinetischen Gastheorie

$$(1) \qquad 2 s^2 N^2 \sqrt{\pi} \sqrt{2 \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} RT}\, C_1 C_2 = Z C_1 C_2.$$

Hier bedeutet C_1, C_2 die Konzentrationen der Moleküle in Molen pro Kubikzentimeter, M_1, M_2 die Molekulargewichte, s den Abstand der Mittelpunkte beim Zusammenstoß. Diese Größe braucht von vornherein nicht mit der aus der inneren Reibung berechneten identisch zu sein, da die chemische Be-

1) M. Trautz, Zeitschr. f. Elektrochem. 25. p. 4. 1909.

einflussung schon etwas früher oder später eintreten kann, wie die aus der inneren Reibung errechnete rein mechanische. Diese Zahl der Zusammenstöße ist gleichzeitig die Maximalzahl der umgesetzten Moleküle. Auch eine noch so große positive Wärmetönung der Reaktion wird die Zahl der Zusammenstöße nicht merklich vermehren, da die in Betracht kommenden Kräfte sich nicht auf Entfernungen erstrecken, die groß gegen den Moleküldurchmesser sind. Dagegen werden im allgemeinen durchaus nicht alle Zusammenstöße zur Verbindung führen.

Erstens ist es möglich, daß für das Zustandekommen einer Verbindung der Moleküle geometrische Bedingungen vorliegen, etwa so, daß die einzelnen Moleküle „empfindliche Bezirke" besitzen und nur beim Zusammentreffen solcher empfindlicher Bezirke die Reaktion eintreten kann. Haben diese Bezirke die Öffnungswinkel ϑ_1, ϑ_2 so ist die Zahl der Zusammenstöße mit $\frac{\vartheta_1 \vartheta_2}{16\pi^2}$ zu multiplizieren. Dieser „sterische Faktor" wird im allgemeinen eine Zahl von der Größenordnung 1 (natürlich kleiner als 1) sein und ist temperaturunabhängig. Doch spricht der Zusammenhang dieser empfindlichen Bezirke mit dem Nernstschen Wärmetheorem vielleicht dafür, daß wenigstens bei freien Atomen der Faktor 1 ist.

Aber auch abgesehen von diesen rein geometrischen Bedingungen zeigt es sich, daß durchaus nicht alle Zusammenstöße zur Verbindung führen, der Bruchteil derjenigen die dazu führt, ist stark temperaturabhängig. Man kann das so ausdrücken, daß als Vorbedingung der Reaktion nötig ist, daß die zusammenstoßenden Moleküle sich in einem „aktiven Zustand" befinden. Dieser aktive Zustand kann entweder dadurch bedingt sein, daß die innere Energie einen bestimmten Wert hat, dann ist die Zahl der aktiven Moleküle proportional

$$Ae^{-\frac{q}{RT}}. \tag{2}$$

Dabei ist die Größe A nach der Quantentheorie dann temperaturunabhängig und von der Größenordnung 1, wenn sowohl im aktiven als auch im Normalzustand der Moleküle praktisch nur ein Quantenzustand vorkommt. Sonst ist A im allgemeinen

von der Temperatur abhängig.[1]) Die Größe q ist dann die innere Energiedifferenz des aktiven Zustandes gegen den normalen.

Zweitens kann es auch nötig sein, daß die Bewegung der Moleküle gegeneinander einen gewissen Betrag überschreitet. Es muß entweder die gegenseitige Relativgeschwindigkeit g über einer gewissen Grenze liegen, oder die gegenseitige Relativgeschwindigkeit in der Richtung der Verbindungslinie der Mittelpunkte. Im ersten Fall ist der Bruchteil der Zusammenstöße der der Bedingung genügt:[2])

$$\left(1 + \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \frac{g^2}{2RT}\right) e^{-\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \frac{g^2}{2RT}}, \tag{3}$$

wo g diese minimale Relativgeschwindigkeit ist, im zweiten Falle ist er

$$e^{-\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \frac{g^2}{2RT}}, \tag{4}$$

wo

$$E = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \frac{g^2}{2}$$

die entsprechende kinetische Energie bedeutet. Es ist selbstverständlich, daß es in beiden Fällen immer nur auf die Bewegung bezogen auf den gemeinsamen Schwerpunkt ankommt.

Um die Verhältnisse genauer zu betrachten, wollen wir die vorkommenden Reaktionen in Klassen teilen und jene Reaktionen ausschließen, bei denen die Wärmetönung nicht so groß gegen RT ist, daß man $e^{-\frac{Q}{RT}}$ gegen 1 vernachlässigen kann. Sonst kann es nämlich vorkommen, daß auch Moleküle, deren Energie über einer gewissen Grenze liegt, nicht reagieren.

---

1) Bezeichnen wir nämlich die „aktiven" Quantenzustände, deren Energie $A_m' \geqq q$ sein muß, mit einem Strich, so ist der Bruchteil der aktiven Moleküle

$$\frac{\sum_{A_m \geqq q} p_m' e^{-\frac{A_m'}{RT}}}{\sum_0^\infty p_m e^{-\frac{A_m}{RT}}} = e^{-\frac{q}{RT}} \frac{\sum_{A_m' \geqq q} p_m' e^{\frac{q - A_m'}{RT}}}{\sum_0^\infty p_m e^{-\frac{A_m}{RT}}}.$$

p ist das „Gewicht" des Zustandes.

2) Vgl. etwa C. Maxwell, Ges. Abh. I. p. 385; P. Langevin u. J. J. Rey, Le Radium 10. p. 142. 1913.

Diese Beschränkung wird auch sonst bei kinetischen und thermodynamischen Ableitungen gemacht, so z. B. wenn bei der spezifischen Wärme fester Körper bis zur Energie unendlich summiert wird.

Für die weitere Betrachtung erweist es sich als nützlich, den Begriff der *Hemmung* einzuführen, d. h. den Umstand, daß das einzelne reaktionsfähige Gebilde nicht frei reagieren kann, ohne vorher unter Arbeitsleistung eine schon bestehende Bindung aufzuheben. Es erweist sich als entscheidend für den Eintritt einer Reaktion, ob bei der Reaktion eine oder zwei Hemmungen vorhanden sind, d. h. ob von den reagierenden Teilchen eines von vornherein frei und nur das andere gebunden ist oder ob erst beide sich aus alten Bindungen lösen müssen. (Beispiel für den ersten Fall: $H_2 + Br$, für den zweiten: $H_2 + J_2$). Dann erhalten wir folgende Einteilung:

I. Exotherme Reaktionen (unter Wärmeentwicklung).

Bezeichnung	Beispiel		Reaktion erfolgt
a) Ohne Hemmung	Beide Atome frei	$2\,Br \rightarrow Br_2$	Bei jedem[1]) Zusammenstoß
b) Eine Hemmung	Ein Atom frei, das andere gebunden	$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$	Bei jedem[1]) Zusammenstoß
c) Zwei Hemmungen	Beide Atome gebunden	$H_2 + J_2 \rightarrow 2\,HJ$	Bei einem Bruchteil der Stöße

II. Endotherme Reaktionen (unter Wärmebindung).

Bezeichnung	Beispiel		Reaktion erfolgt
a) Ohne Hemmung	Beide Atome frei		?
b) Eine Hemmung	Ein Atom frei, das andere gebunden	$H_2 + Br \rightarrow HBr + H$	Bei einem Bruchteil der Stöße
c) Zwei Hemmungen	Beide Atome gebunden		?

Die Annahme Ia ist von Krüger[2]) und Trautz[3]) eingeführt worden und wenn sie auch gerade infolge der großen Geschwindigkeit der betreffenden Reaktionen sich an der Er-

1) „Ein jeder Zusammenstoß" bedeutet, daß der Bruchteil temperaturunabhängig ist, doch kann er durch den sterischen Faktor < 1 werden.

2) F. Krüger, l. c.

3) M. Trautz, l. c. 1909.

fahrung noch nicht hat prüfen lassen, so wird man kaum an ihr zweifeln. Die Annahme Ib stammt von Nernst[1]), auch für sie liegt keine unmittelbare Prüfung vor, doch bewähren sich ihre Folgerungen (HCl-Bildung) durchwegs. Der Fall Ic ist sehr interessant, besonders im Vergleiche mit Ib. Trotzdem die Reaktion unter Wärmeentwicklung vor sich geht, führt durchaus nicht jeder Zusammenstoß zur Verbindung (wie aus den Messungen an der Jodwasserstoffbildung folgt). Wenn dagegen wenigstens ein Atom von vornherein frei ist, so ist es imstande, das andere unter der Arbeitsleistung aus seiner alten Bildung zu reißen, da bei der Neubindung die gewonnene Arbeit größer ist. Ähnlich werden sich die Verhältnisse im Fall IIb zeigen, hier kann die Losreißung stattfinden, wenn die kinetische Energie + der bei der Neubildung gewonnenen Arbeit größer ist als die zum Herausreißen aus der alten Bindung nötige Arbeit. Im Fall Ic genügt das nicht, wie das später behandelte Beispiel der Jodwasserstoffbildung zeigt.

Die Reaktion erster Ordnung.

Für eine Reaktion erster Ordnung, den Zerfall eines Moleküls AB in Atome A und B, können wir von vornherein keine Formeln angeben, da hier jedenfalls uns noch unbekannte Quantengesetze maßgebend sind, sondern wir müssen aus der Gleichgewichtsformel und der vorher abgeleiteten Formel für die Gegenreaktion zweiter Ordnung (Zusammentritt der Atome zum Molekül) die Gleichung ableiten. Die Gleichgewichtsformel lautet:[2])

$$(5)\quad \frac{C_A C_B}{C_{AB}} = \frac{1}{4d^2}\sqrt{\frac{2M_A M_B}{M_A+M_B}}\sqrt{\frac{RT}{\pi}}\frac{1}{N^2 h}\left(1-e^{-\frac{h\nu}{RT}}\right)e^{-\frac{Q}{RT}} = K.$$

Hier ist d der Abstand der Atomschwerpunkte im Molekül, ν die Schwingungszahl der Atome gegeneinander, das Temperaturgebiet ein solches, daß auf die Rotationsfreiheitsgrade die volle spezifische Wärme R entfällt, also die spezifische Wärme des Moleküls

$$\frac{5}{2}R + R\frac{d}{dt}\frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}$$

beträgt. Die Zahl der wirksamen Zusammenstöße ist

1) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 24. p. 338. 1918.
2) O. Stern, Ann. d. Phys. 44. p. 497. 1913.

$$(6) \qquad 2s^2\sqrt{\pi}\,N^2\sqrt{\frac{M_A+M_B}{M_A M_B}\,2RT}\,C_A C_B,$$

so daß die Geschwindigkeitskonstante der Gegenreaktion

$$(7) \qquad k_2 = 2s^2\sqrt{\pi}\,N\sqrt{\frac{M_A+M_B}{M_A M_B}\,2RT}$$

wird. Daraus erhält man die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion erster Ordnung zu

$$(8) \qquad k_1 = k_2 K = \frac{s^2}{d^2}\,\frac{RT}{Nh}\left(1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)e^{-\frac{Q}{RT}},$$

d. h. es zerfallen pro Zeiteinheit

$$N\frac{s^2}{d^2}\,\frac{kT}{h}\left(1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Moleküle. Setzen wir $s = d$, d. h. nehmen wir an, daß für die chemische Bindung derjenige Abstand der Atommittelpunkte maßgebend ist, in dem sich in gebundenem Zustand die Schwerpunkte befinden, so stehen in der Formel nur mehr die Wärmetönung und die Schwingungszahl als individuelle Konstante. Nun ist nach der Quantentheorie der Bruchteil P_n der Moleküle deren Schwingungsenergie gleich der Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt Q ist

$$P_n = \left(1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)e^{-\frac{Q}{RT}},$$

wir können also der Formel auch folgende übersichtliche Gestalt geben

$$\frac{kT}{h}\,NP_n = \frac{kT}{h\nu}\cdot\nu NP_n.$$

Es wäre nun sehr wichtig, eine Deutung für diese Formel zu finden, da man aus ihrer einfachen Gestalt die Vermutung ziehen könnte, daß sie für alle monomolekularen Vorgänge nicht nur für Zerfalle gelten könnte, also etwa auch für Übergänge von einem Quantenzustand in den anderen, womit zugleich eine Emissionsformel gefunden wäre. Leider ist mir eine Deutung nicht gelungen. Würde der Faktor $kT/h\nu$ nicht dastehen, dann hätten wir einfach einen radioaktiven Zerfall vor uns (wie es Einstein vermutet hat).[1]) Es würde jedes

1) A. Einstein, Physik. Zeitschr. 18. p. 121. 1917; Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 18. p. 318. 1916.

Molekül ohne äußere Veranlassung zerfallen. Die mittlere Lebensdauer wäre $1/\nu$, was ja recht einleuchtend ist. Das geht nun infolge des Faktors T nicht. Versucht man diesen als Einfluß der äußeren Strahlung zu deuten, indem man die Zerfallswahrscheinlichkeit proportional[1])

$$\int_0^\infty \varrho_\nu f(\nu)\, d\nu$$

setzt, also eine Einwirkung von Strahlung anderer als der Eigenfrequenz mit einer zu $f(\nu)$ proportionalen Wirkung annimmt, so kommt man damit auch nicht zum Ziel, da dann die Integrale nicht konvergieren. Auch der Vergleich unserer Formeln mit der nach der zweiten Planckschen Theorie berechneten Zahl der Resonatoren, die in der Zeiteinheit einen gewissen Energiewert passieren, führt zu keiner Übereinstimmung, was man schon daraus ersieht, daß bei Planck in den Koeffizienten noch die Massen und Ladungen stehen.[2]) Schließlich nützt auch die Annahme nichts, daß die angewendete Gleichung für die Reaktion zweiter Ordnung falsch ist, denn nimmt man an, daß nicht alle Zusammenstöße zur Verbindung führen, sondern nur jene, deren Energie ein gewisses Maß unterschreitet, und entwickelt das Resultat für hohe Temperatur, so kann man damit zu einem Faktor T kommen, aber für das Temperaturgebiet, wo die Entwicklung nicht mehr zulässig ist, d. h. wo der Bruch Grenzenergie$/RT$ nicht mehr klein gegen Eins ist, gelten unsere Formeln ja ebenfalls und die Schwierigkeit ist wieder da.

Zu einer Prüfung an der Erfahrung fehlen die experimentellen Tatsachen.

Die Bromwasserstoffbildung.

Diese Reaktion ist von Bodenstein und Lind[3]) sehr sorgfältig in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur gemessen. Das Resultat ihrer Messungen bringen sie in die Formel[4])

1) A. Einstein, l. c.

2) M. Planck, Berl. Ber. p. 512. 1915.

3) M. Bodenstein u. S. C. Lind, Zeitschr. f. physik. Chem. 57. p. 168. 1907.

4) l. c. p. 180. Hier in etwas anderer Form geschrieben.

$$\frac{dC_3}{dt} = k\frac{C_1\sqrt{C_2}}{1+\frac{C_3}{5C_2}}, \tag{11}$$

wo der Index 1 sich auf Wasserstoff, der Index 2 auf Brom, 3 auf Bromwasserstoff bezieht. Die Wurzel, unter der die Konzentration des Broms in die Formel eingeht, wird von den Autoren so gedeutet, daß dasjenige, was an der Reaktion teilnimmt, die freien Bromatome sind, deren Gleichgewicht mit dem Brommoleküle durch eine Formel von der Form

$$\frac{C_A^2}{C_2} = K \tag{12}$$

gegeben ist. Die Zeit brauchende Reaktion wird als $H_2 + Br = H_2Br$ angenommen. Der Nenner in der Formel bringt einen bisher unerklärten hemmenden Einfluß des gebildeten Bromwasserstoffs (der natürlich auch bei absichtlich zugesetztem HBr eintritt) zum Ausdruck. Diese Hemmung übt außer Bromwasserstoff, soweit bekannt, nur noch Jod aus. Die Geschwindigkeitskonstante k geben Bodenstein und Lind umgerechnet auf unsere Einheiten Mol pro Kubikzentimeter und Sekunde folgendermaßen an:[1])

Absolute Temperatur	k
574,4	0,0422
550,6	0,00766
524,5	0,00131
498,8	0,000156

Die Formel für das Gleichgewicht zwischen Bromatomen und Brommolekülen lautet[2])

$$\frac{C_A^2}{C_2} = \frac{\sqrt{M_2 RT}}{4\sqrt{\pi}N^2 h}\,\frac{1}{d_2^2}\,e^{-\frac{Q}{RT}}\cdot\varphi \qquad \varphi = 1 - e^{-\frac{763}{T}}. \tag{13}$$

Hier ist als spezifische Wärme des Bromdampfes

$$\frac{5}{2}R + \frac{d}{dT}\,\frac{R\frac{763}{k}}{e^{\frac{763}{T}}-1}$$

1) Nach K. Jellinek, Phys. Chemie der Gasreaktionen. Leipzig 1913. p. 736.

2) Vgl. O. Stern, Ann. d. Phys. 44. p. 497. 1914; d ist der Abstand der Atomschwerpunkte, M_2 das *Atom*gewicht des Broms, für ν ist der dort gegebene Wert von Jod benützt.

benützt. Da die Dissoziationswärme des Broms 46,000 Cal. beträgt, läßt sich aus (13) die Konzentration C_A der Bromatome berechnen und man kann sich leicht beim Vergleich mit den Messungen überzeugen, daß nur ein Bruchteil aller Stöße zur Vereinigung führt. Wir setzen also als Reaktionsgleichung die Formel an

$$(14)\quad \begin{cases} \frac{dC_2}{dt} = \frac{s^2}{d_2}\sqrt{2\frac{M_1+M_2}{M_1 M_2}}\sqrt[4]{M_2\pi}\,(RT)^{3/4}\frac{\sqrt{\varphi}}{\sqrt{h}}\,e^{-\frac{\frac{Q}{2}+q}{RT}}\,C_1\sqrt{C_2} \\ \qquad = \sqrt{\varphi}\,B\,T^{3/4}\,e^{-\frac{\frac{Q}{2}+q}{RT}}\,C_1\sqrt{C_2}. \end{cases}$$

$e^{-\frac{q}{RT}}$ [1]) bedeutet nach p. 643 u. 644 den Bruchteil der Stöße, die erfolgreich sind. A und der sterische Faktor sind gleich 1 gesetzt. Wir rechnen nun nach der Methode der kleinsten Quadrate die Werte B und $q + Q/2$ aus und finden für Log. B 11,51 mit einem mittleren Fehler von 0,19, für $q/4{,}571$ 8560 mit einem mittleren Fehler von 850, das bedeutet q 16800 ± 1600 Cal. Für die mit diesen Werten berechneten Geschwindigkeitskonstanten findet man

Absolute Temperatur	Log. $k_{gem.}$	Log. $k_{ber.}$	Differenz
574,4	0,625—2	0,55—2	0,07
550,6	0,884—3	0,90—3	—0,02
524,5	0,117—3	0,12—3	0
498,8	0,193—4	0,26—4	—0,07

Die Annahme des temperaturunabhängigen A hat sich also bewährt, der schwache Gang der Konstanten rührt jedenfalls von nicht genügend berücksichtigten inneren spezifischen Wärmen her.

Suchen wir nun den Wert der Konstanten

$$B = \frac{s^2}{d_2}\sqrt{2\frac{M_1+M_2}{M_1 M_2}}\sqrt[4]{\pi M_2}\,R^{3/4}\,\frac{1}{\sqrt{h}}$$

---

1) Wir betrachten hier also die Zentralgeschwindigkeit als das Entscheidende. Im andern p. 644 erwähnten Fall (3) tritt statt B

$$B\left(1+\frac{q}{RT}\right)$$

auf. Ähnliche Berechnung unter Vernachlässigung von 1 neben q/RT ergibt mit den gleichen Fehlern wie oben Log. $B = 10{,}747$, $q/4{,}571 = 3800$, $q = 17390$ Cal.

theoretisch zu berechnen, so finden wir

$\frac{1}{2}\lg R$	$0{,}68970 + 5$
$\frac{1}{2}\lg \pi$	$0{,}12429$
$\frac{1}{2}\lg 2\,\frac{M_1 + M_2}{M_1}$	$0{,}95521$
$\lg \frac{s^2}{d_2}$ [1])	$0{,}32763 - 8$
$-\frac{1}{4}\lg M_2$	$-0{,}47490$
$-\frac{1}{2}\lg h$	$-0{,}90795 + 14$
	$11{,}71398$

Dazu kommt aus später angeführten Gründen ein Faktor 2, also $\lg B = 12{,}01501$. Das gibt für $\frac{B_{\text{gem.}}}{B_{\text{ber.}}} = 0{,}31$.[2]) Die Abweichung können wir auf ungenaue Werte der Moleküldurchmesser oder auch auf den sterischen Faktor schieben, zu einer Entscheidung reicht die Genauigkeit nicht aus.

Welche Deutung haben wir der Energie q zu geben, d. h. welche Bedingungen müssen die stoßenden Teilchen erfüllen? Für den Fall, daß die innere Energie vorgeschrieben sein sollte, sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Es könnte jedes Wasserstoffmolekül wirksam sein, dagegen für das Bromatom ein bestimmter Zustand nötig. Dies scheint sehr unwahrscheinlich, da Ionisation, an die man eventuell denken könnte, nach allen Erfahrungen ausgeschlossen ist. Dann könnte jedes Bromatom wirksam sein, während der innere Zustand des Wasserstoffmoleküls vorgeschrieben wäre. Doch widerspricht dies den (später zu besprechenden) Bedingungen für das Gleichgewicht. Die Betrachtung dieses Gleichgewichts für die verschiedenen Reaktionswege schreibt nämlich für das Verhältnis von Paaren von Geschwindigkeitskonstanten bestimmte Werte vor. Es muß ja die Differenz der „Aktivierungswärmen" bei Reaktion und Gegenreaktion gleich sein der Wärmetönung. Wir nehmen nun zwei solche Paare her. Ist der Wert der notwendigen inneren Energie beim Wasserstoffmolekül für die Reaktion $H_2 + Br \rightarrow HBr + H$ gleich A_a, beim Bromwasserstoffmolekül für die Reaktion $HBr + H \rightarrow H_2 + Br$ gleich B_a (welche Werte nach der Quantentheorie nur aus der für das

1) $s = (0{,}95 + 1{,}87) \cdot 10^{-8}$ cm, $d = 2 \cdot 1{,}87 \cdot 10^{-8}$ cm nach Sackur, l. c.

2) In dem Anm. 1 der vorigen Seite erwähnten Fall 0,054.

Molekül vorgegebenen Reihe von Energiewerten gewählt werden dürfen), so müßte nach Gleichung (26) auf p. 659 sein:[1])

$$-2(B_n - A_n) + Br_2 - H_2 = -2\,HBr + Br_2 + H_2$$
$$A_n - B_n = H_2 - HBr$$

wo die chemischen Symbole für die Bildungswärme aus den Atomen stehen. Entsprechend seien die Werte für die Reaktionen $HBr + Br \to Br_2 + H$ gleich B'_n, für $Br_2 + H \to HBr + Br$ gleich C_n

$$-2(B'_n - C_n) + H_2 - Br_2 = -2\,HBr + Br_2 + H_2$$
$$C_n - B'_n = Br_2 - HBr$$

das hieße, wenn U und V zwei noch unbekannte Wärmemengen sind

$$A_n = H_2 - U \qquad B_n = HBr - U$$
$$C_n = Br_2 - V \qquad B'_n = HBr - V,$$

da die A für H_2, die B für HBr charakteristisch sind. Nun folgen aus den gemessenen Werten für die spezifischen Wärmen für A_n und B_n ungefähr gleichgroße Werte von der Ordnung $n \cdot 12{,}000$ Cal., wenn man die Rotationen der Moleküle nicht für das Maßgebende hält, was sehr unwahrscheinlich wäre. Da sich aber aus den Reaktionsgeschwindigkeiten A_n zu ungefähr 15,000 Cal., aus den Wärmetönungen $A_n - B_n$ zu ungefähr ebensoviel ergibt, müßte A_n gleich A_1, B_n gleich 0 sein, d. h. U gleich der Bildungswärme des Bromwasserstoffmoleküls aus den Atomen, was sehr unwahrscheinlich ist. Auch kann U nicht $= V$ sein[2]), also nicht universell, dann ist aber die Gleichheit des Subtrahenten bei A_n und B_n unverständlich. Es bleibt also nur die Annahme übrig, daß die Bedingungen für einen erfolgreichen Zusammenstoß sich auf die kinetische Energie beziehen, und da führt die einfachste Annahme gleich zu einer guten Übereinstimmung mit der Erfahrung. *Wir wollen annehmen, daß dann Reaktion eintritt, wenn die kinetische Energie + der Bildungswärme von HBr ausreicht, um das Wasserstoffmolekül in seine Atome zu zerlegen.* Es muß also die kinetische Energie so groß sein, daß beim Stoß das Wasserstoffmolekül zertrümmert wird, doch hilft die Anziehung des freien Bromatoms auf ein Wasser-

1) Dabei ist es, wie eine genauere Überlegung zeigt, gleichgültig, ob die hingeschriebenen Reaktionen direkt oder über einen Zwischenstoff gehen.

2) Es muß $B_n < B'_n$ sein, da B_n zu einer exothermen, B'_n zu einer endothermen Reaktion gehört.

stoffatom mit, so daß nicht die ganze Zertrümmerungsarbeit von der kinetischen Energie aufgebracht werden muß, sondern nur die Differenz gegen die gewonnene Arbeit bei der Neubildung. Nun lassen sich allerdings diese Wärmetönungen deshalb nicht genau berechnen, weil die Arbeit bei der Dissoziation des Wasserstoffmoleküls nicht genau bekannt ist. Das Bohrsche Modell gibt bekanntlich einen mit der Erfahrung nicht in Einklang zu bringenden Wert, Langmuir[1]) hat in seiner ersten experimentellen Arbeit 180000 Cal. gefunden, in seiner zweiten 84000 Cal. Nernst[2]) rechnet mit 100000, diesen Wert wollen wir vorderhand benutzen. Aus der Gleichung

$H_2 + Br_2 = 2\,HBr + 24200$ Cal.,

$Br_2 \to 2\,Br - 46000$ $\quad H_2 \to 2\,H - 100000$ Cal., folgt

$H_2 + Br \to HBr - 85000$ Cal. für die oben gesuchte Differenz also 85000 weniger $100000 = 15000$.

Das stimmt mit unserem Wert befriedigend überein. Es wäre also

$$q = -\,HBr + H_2$$

wo die chemischen Symbole die entsprechenden Bildungswärmen aus den Atomen bedeuten und die allein in unsere Messungen eingehende Größe $q + Q/2$ wird

$$(14)\quad \begin{cases} q + \dfrac{Q}{2} = -\,HBr + H_2 + \dfrac{Br_2}{2} = -\,\dfrac{(2\,HBr) + H_2 + Br_2}{2} \\ \qquad + H_2 + \dfrac{Br_2}{2} = \dfrac{H_2}{2} - \dfrac{(2\,HBr)}{2}, \end{cases}$$

wobei (HBr) jetzt die oben angeführte Bildungswärme aus den Molekülen $= 24000$ Cal. bedeutet. Die Zersetzungswärme des Broms ist also vollständig herausgefallen. Wir können nun umgekehrt aus unserem Werte von $q + Q/2$ einen genauen Wert der Zersetzungswärme vom Wasserstoff ableiten und finden damit 103000 Cal.[3]) mit einem mittleren Fehler von 3100 Cal. Wir sehen also, daß die Reaktionsgleichung $H_2 + Br = HBr + H$ ist, so daß wir keine Verbindung H_2Br brauchen.

1) J. Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc. **34**. p. 860. 1912; **37**. p. 417. 1915; Zeitschr. f. Elektrochem. **23**. p. 217. 1917.

2) W. Nernst, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle 1918. p. 133; nach T. Isnardi, Zeitschr. f. Elektrochem. **21**. p. 405. 1915.

3) Nach p. 640, Anm. 1 105200.

Wir hatten bisher so gerechnet, als ob die Bromatome in der Zahl vorhanden wären, wie sie sich aus der Gleichgewichtsbedingung mit dem Brommolekülen ergibt. Dazu ist nötig, daß die Zahl der Bromatome, die durch den Prozeß der Bromwasserstoffbildung abgesaugt wird, klein ist gegenüber der Zahl derjenigen, die in der gleichen Zeit aus Brommolekülen nacherzeugt werden, die Zahl der abgesaugten ist gleich

$$Ze^{-\frac{q}{RT}} C_1 C_A,$$

wo Z die Stoßzahl bedeutet. Da die Zahl der neuerzeugten im Gleichgewicht gleich der Zahl der durch Zusammenstöße der Bromatome untereinander wieder zu Molekülen sich vereinigenden ist, setzen wir sie gleich $Z C_{A0}^2$ wo C_{A0} die Gleichgewichtskonzentration der Bromatome bedeutet. Nun kann man leicht nachrechnen daß das Verhältnis der Zahl der abgesaugten zu der der neuerzeugten größer als 1 ist, so daß die Grundlagen unserer Rechnung nicht stimmen, ja überhaupt eine ganz andere Reaktionsordnung herauskäme, als der von Bodenstein und Lind gefundenen entspricht.

Hier bringt eine von Nernst eingeführte Betrachtungsweise Aufklärung. Nernst[1]) hat nämlich darauf hingewiesen, daß das freie Wasserstoffatom zersetzend auf das Brommolekül nach der Gleichung

$$H + Br_2 = HBr + Br + 15000 \text{ Cal.}$$

einwirken muß, das ist eine Reaktion nach unserem Schema Ib, die bei jedem Zusammenstoß des Wasserstoffatoms mit einem Brommolekül erfolgen muß. Das hat zur Folge, daß für jedes bei der Bromwasserstoffbildung verschwundene Bromatom auf dem oben erwähnten Umweg ein neues nacherzeugt wird, so daß die Zahl der Bromatome sich nicht merklich vom Gleichgewichtswert entfernt. Zugleich haben wir die Aufklärung für die hemmende Wirkung des Bromwasserstoffs gefunden, denn diese freien Wasserstoffatome wirken auch auf diesen zerlegend nach der Gleichung ein,

$$H + HBr = H_2 + Br + 15000 \text{ Cal.}$$

das ist wieder eine Reaktion der Art Ib, die bei jedem Stoß eintreten muß. Jod wirkt natürlich analog durch Wegfangen der Wasserstoffatome.

1) l. c. p. 133; Zeitschr. f. Elektrochem. 24. p. 335. 1918; Physik. Zeitschr. 19. p. 430. 1918.

Setzen wir das nun in Formeln an. Sei x die Konzentration der Wasserstoffatome, y die der Bromatome, C_1 die der Wasserstoffmoleküle, C_2 die der Brommoleküle, endlich C_3 die der Bromwasserstoffmoleküle so erhält man folgende Gleichungen:

$$(15)\quad \begin{cases} \frac{dx}{dt} = k_1 C_1 y - k_2 C_2 x - k_3 C_3 x - k_4 x^2 - k_5 xy, \\ \frac{dy}{dt} = 2k_6 C_2 + k_2 C_2 x + k_3 C_3 x - k_1 C_1 y - k_5 xy - k_7 y^2, \\ \frac{dc_3}{dt} = k_1 C_1 y + k_2 C_2 x + k_5 xy - k_3 C_3 x. \end{cases}$$

Das erste Glied der ersten Gleichung bedeutet die Bildung der Wasserstoffatome aus Molekülen durch Zusammenstoß mit Bromatomen, es ist also k_1 von der Größenordnung der Stoßzahl Z multipliziert mit $e^{-\frac{q}{RT}}$, das zweite Glied die Vernichtung von Wasserstoffatomen durch die obenerwähnte Einwirkung auf Brommoleküle, das dritte Glied die entsprechende Einwirkung auf Bromwasserstoff, das vierte Glied die Vereinigung von zwei Wasserstoffatomen zu einem Molekül, das fünfte die Vereinigung zu Bromwasserstoff beim Zusammentreffen des Wasserstoffatoms mit einem Bromatom. Da die Glieder 2—5 allen Prozessen der Art Ia oder Ib entsprechen, bei denen jeder Zusammenstoß zur Verbindung führt, sind die Größen k_2 bis k_5 alle von der gleichen Größenordnung Z. Das erste Glied der zweiten Gleichung drückt die normale Bildung von Bromatomen durch Zerfall der Moleküle aus, die anderen haben die entsprechende Bedeutung wie in der ersten Gleichung, ebenso ergeben sich daraus die Bedeutung der Glieder der dritten Gleichung.

Hat sich ein stationärer Zustand eingestellt, so können wir die linken Seiten von Gleichung (1) und (2) $= 0$ setzen. Zur Vereinfachung der Rechnung wollen wir nun die Größe der Glieder der ersten Gleichung gegeneinander abschätzen. Das zweite und dritte Glied sind von gleicher Größenordnung und negativ. Das einzige positive Glied ist das erste. Sind diese drei von gleicher Größenordnung, so wird x von der Größenordnung y mal $e^{-\frac{q}{RT}}$, also klein gegen y und natürlich sehr klein gegen c, wir können daher die beiden letzten Glieder streichen. Zu der zweiten Gleichung haben wir die erste zu addieren, dann können

wir die Glieder mit x^2 und $x\,y$ gegen das mit y^2 wegen der Kleinheit von x neben y streichen. Infolgedessen muß das erste Glied wieder von der gleichen Größenordnung sein. Dann erhält man

$$x = \frac{k_1 C_1}{k_2 C_2 + k_3 C_3} y, \tag{16}$$

$$y = \sqrt{\frac{2 k_6 C_3}{k_7}} = C_A^0, \tag{17}$$

das gibt in die dritte Gleichung eingeführt,[1])

$$\frac{d C_3}{d t} = 2 k_1 \sqrt{\frac{2 k_6}{k_7}} \frac{C_1 \sqrt{C_3}}{1 + \frac{k_2 C_2}{k_3 C_3}}, \tag{18}$$

das ist genau die Gleichung von Bodenstein, wobei

$$2 k_1 \sqrt{\frac{2 k_6}{k_7}}$$

die früher von uns mit k bezeichnete Größe bedeutet, während k_2/k_3 nach den Messungen von Bodenstein ungefähr fünf wird.

Das Gleichgewicht.

Gehen wir zur Betrachtung des Gleichgewichts über, so bekommen wir mit den Bezeichnungen des vorigen Paragraphen folgende Gleichungen:

$$\left\{\begin{aligned}
\frac{dx}{dt} &= 2 k_0 C_1 + k_1 C_1 y + k_5 C_3 y + k_0 C_3 - k_2 C_2 x - k_3 C_3 x \\
&\qquad - 2 k_4 x^2 - k_5 x y, \\
\frac{dy}{dt} &= 2 k_6 C_3 - k_1 C_1 y - k_5 C_3 y + k_0 C_3 + k_2 C_2 x + k_3 C_3 x \\
&\qquad - 2 k_7 y^2 - k_5 x y, \\
\frac{dC_1}{dt} &= - k_0 C_1 - k_1 C_1 y + k_4 x^2 + k_5 C_3 x, \\
\frac{dC_2}{dt} &= - k_6 C_2 - k_2 C_2 x + k_7 y^2 + k_8 C_3 y, \\
\frac{dC_3}{dt} &= k_1 C_1 y + k_2 C_2 x - k_3 C_3 x - k_5 C_3 y + k_5 x y - k_0 C_3.
\end{aligned}\right. \tag{19}$$

1) Hier sind Glieder der Größenordnung $e^{-\frac{q}{RT}}$ neben 1 (d. i. k_4 neben k_3) vernachlässigt.

Hier bedeutet in der ersten Gleichung
das erste Glied die Geschwindigkeit der Reaktion

$$H_2 \to 2\,H, \quad k_0 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{100000}{RT}},$$

das zweite Glied die der Reaktion $H_2 + Br \to HBr + H$,

$$k_1 \sim Ze^{-\frac{15000}{RT}},$$

das dritte „ „ „ „ $HBr + Br \to H + Br_2$,

$$k_2 \sim Ze^{-\frac{39000}{RT}},$$

das vierte „ „ „ „ $HBr \to H + Br$,

$$k_3 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{85000}{RT}},$$

das fünfte „ „ „ „ $H + Br_2 \to HBr + Br$, $k_4 \sim Z$,
das sechste „ „ „ „ $H + HBr \to H_2 + Br$, $k_5 \sim Z$,
das siebente „ „ „ „ $2\,H \to H_2$, $k_6 \sim Z$,
das achte „ „ „ „ $H + Br \to HBr$, $k_8 \sim Z$,

in der zweiten Gleichung das Glied $2\,k_6\,c_2$ die Geschwindigkeit der Reaktion

$$Br_2 \to 2\,Br, \quad k_6 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{46000}{RT}},$$

das Glied $k_7\,y^2$ die der Gegenreaktion $2\,Br \to Br_2$, $k_7 \sim Z$. Z ist eine Zahl von der Größenordnung der (bei den verschiedenen Reaktionen etwas verschiedenen) Stoßzahl. Für die Gleichgewichte ergeben sich dann folgende Gleichungen:

$$k_6\,C_2 = k_7\,y^2 \tag{20}$$

$$k_0\,C_1 = k_4\,x^2 \tag{21}$$

das sind die gewöhnlichen Gleichgewichtsbedingungen für den Zerfall von Brom- oder Wasserstoffmolekülen in Atome. Ferner

$$k_5\,x\,y = k_9\,C_3\,, \tag{22}$$

quadriert man diese Gleichung und setzt die ersten beiden ein, so erhält man

$$\frac{C_1 C_2}{C_3^2} = \frac{k_7}{k_6}\,\frac{k_4}{k_0}\,\frac{k_9^2}{k_5^2},$$

welche Gleichung mit der zu erwartenden für den Bruttoumsatz $H_2 + Br_2 = 2\,HBr$ übereinstimmt.[1]) Endlich findet man noch

1) Einsetzen der Werte der rechtsstehenden Geschwindigkeitskonstanten ergibt volle Gleichheit mit der thermodynamisch aus dem Nernstschen Theorem gefundenen Gleichgewichtskonstante.

$$k_1 C_1 y = k_3 C_3 x \,, \tag{23}$$

$$k_3 C_3 y = k_2 C_2 x \,, \tag{24}$$

das ergibt

$$\frac{C_1 C_2}{C_3^2} = \frac{k_3^2}{k_1^2} \frac{k_7}{k_8} \frac{k_9}{k_4} = \frac{k_3^2}{k_2^2} \frac{k_8}{k_7} \frac{k_4}{k_9} \,, \tag{25}$$

auch diese Gleichungen sind von der erwarteten Form, über die Gleichgewichtskonstante wird im nächsten Paragraphen ausführlicher gesprochen werden.

Die so erhaltenen Gleichungen stimmen gar nicht mit den im vorigen Paragraphen ausgeführten Schätzungen über die Größe der einzelnen Glieder überein.[1]) Das rührt daher, daß bei den Versuchstemperaturen von Bodenstein, auf die sich diese Schätzungen beziehen, das Gleichgewicht fast vollständig auf der Bromwasserstoffseite liegt, man also bei den Messungen sehr weit vom Gleichgewicht entfernt ist. Je mehr man sich dem Gleichgewichte nähert, desto kleiner werden die Konzentrationen C_1, C_2 der Brom- und Wasserstoffmoleküle, desto größer die relativen Konzentrationen der Brom- und Wasserstoffatome, da ja bei Verdünnung der Zerfall nach der Gleichung

$$\frac{x^2}{C_1^2} = \frac{k}{C_1}$$

größer wird. Dadurch nehmen die vernachlässigten Glieder gegen über den beibehaltenen bei Annäherung an das Gleichgewicht ständig an Größe zu und werden schließlich von der gleichen Größenordnung. Es hat daher keinen Sinn, unter den Versuchsbedingungen, bei denen man soweit vom Gleichgewicht entfernt ist, nach der Geschwindigkeit der Gegenreaktion zu fragen oder diese etwa aus der Ordnung der gemessenen Geschwindigkeit und dem Gleichgewicht berechnen zu wollen. Eine experimentell faßbare Gegenreaktion wird man erst in einem Temperaturbereich erhalten, wo das Gleichgewicht bei Konzentrationen der Teilnehmer von ungefähr der gleichen Größenordnung liegt, also etwa von 1200 Grad an. Führt man hier die Diskussion durch, so zeigt sich auch hier infolge der vielen verschiedenen

1) So war mit den damaligen Werten nach (16)

$$k_2 C_2 x = k_1 y C_1 \frac{1}{1 + \frac{k_3 C_3}{k_2 C_2}} > k_3 y C_3$$

(wegen $k_1 > k_3$) im Gegensatz zu (24).

Wege, auf denen die Reaktion vor sich gehen kann, (entsprechend den vielen Gliedern unserer Gleichung), daß die Reaktionsordnung von den Anfangsbedingungen stark abhängen wird. Wenn von vornherein Brom und Wasserstoff (von denen das erste ja schon merklich zerfallen ist), in reichlichem Überschuß gegenüber Bromwasserstoff vorhanden ist, so wird die Reaktionsordnung im wesentlichen die gleiche sein, wie bei Bodenstein. Mißt man die Gegenreaktion bei nur kleinen Mengen von Brom und Wasserstoff, so dürfte die Reaktion $HBr \rightarrow H + Br$ überwiegen, ihre Geschwindigkeit ist durch

$$\frac{d C_3}{d t} \sim = k_9 C_3 = - \frac{k T}{h} e^{- \frac{85000}{R T}} C_3$$

gegeben. Doch wäre es möglich, daß außerdem auch die Reaktion $H_2 + Br_2 = 2\,HBr$ analog wie bei Jodwasserstoff stattfindet, wenn sie auch bei etwa 500 Grad gegenüber der tatsächlich gefundenen zu langsam geht. Dann wären unserer fünften Gleichung die Glieder $+ 2 k_{10} C_1 C_2 - 2 k_{11} C_3^2$, der vierten und dritten $- k_{10} C_1 C_2 + k_{11} C_3^2$, anzufügen und es wäre möglich, daß bei steigender Temperatur der Einfluß der entsprechenden Reaktion überwiegt.

Der Einfluß der von der inneren Energie herrührenden spezifischen Wärme.

Wir haben im vorigen Paragraphen als Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{C_1 C_2}{C_3^2} = \frac{k_2^2}{k_1^2} \frac{k_7}{k_8} \frac{k_6}{k_4} = \frac{k_2^2}{k_3^2} \frac{k_5}{k_7} \frac{k_4}{k_6} \tag{25}$$

gefunden, da dies mit der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung übereinstimmen muß, ergibt sich nach Einsetzen des Wertes von $\frac{k_5}{k_7} \frac{k_4}{k_6}$

$$\frac{k_2^2}{k_1^2} = e^{- \frac{2\,HBr - Br_2 - H_2 + Br_2 - H_2}{R T}} e^{\int_0^T \frac{d T}{T^2} \int_0^T d T (2\gamma_1 - 2\gamma_3 - 2\gamma_2 + 2\gamma_2)}, \tag{26}$$

$$\frac{k_2^2}{k_3^2} = e^{- \frac{2\,HBr - Br_2 - H_2 + H_2 - Br_2}{R T}} e^{\int_0^T \frac{d T}{T^2} \int d T (2\gamma_1 - 2\gamma_3 + 2\gamma_2 - 2\gamma_2)}, \tag{27}$$

wo γ die spezifische Wärme bedeutet. Bezüglich der Wärmetönungen herrscht Übereinstimmung, denn wir finden für die

Exponenten der e-Potenzen der linksstehenden Größen bei der ersten Gleichung

$$2(H_2 - HBr),$$

was mit den rechtsstehenden Exponenten übereinstimmt, entsprechend bei der zweiten. Dagegen stehen rechts noch die Integrale über die spezifischen Wärmen. Teilen wir diese in den von der fortschreitenden Bewegung stammenden Teil γ' und den von der inneren Energie stammenden γ'', dann ist der von der fortschreitenden Bewegung stammende Faktor temperaturunabhängig. Beim anderen Teil haben wir dagegen dieselbe Schwierigkeit, vor der Trautz stand. Wir wollen nun zur näheren Aufklärung die kinetische Bedeutung der Integrale betrachten. Für den inneren Zustand des Moleküls sei eine Reihe Quantenzustände möglich, die wir von 0 an nummerieren. Die zum n-ten Zustand gehörige Energie werde mit A_n, sein Gewicht mit p_n bezeichnet, dann ist seine Wahrscheinlichkeit

$$\frac{p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}}{\sum_0^\infty p_m e^{-\frac{A_m}{kT}}}. \tag{28}$$

Nun kann man sich sehr leicht überzeugen, daß

$$e^{-\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T \gamma'\,dT} = \frac{p_0}{\sum_0^\infty p_m e^{-\frac{A_m}{kT}}} \tag{29}$$

ist. Es stehen also rechts, wenn man die Wurzel zieht

$$\frac{q_0 \sum_0^\infty p_m e^{-\frac{A_m}{kT}}}{p_0 \sum_0^\infty q_m e^{-\frac{B_m}{kT}}}, \quad \text{bzw.} \quad \frac{q_0 \sum_0^\infty r_m e^{-\frac{C_m}{kT}}}{r_0 \sum_0^\infty q_m e^{-\frac{B_m}{kT}}},$$

wo sich A, p auf Wasserstoff, B, q auf Bromwasserstoff, C, r auf Brom beziehen. Es sei nochmals daran erinnert, daß k_1 die Geschwindigkeit der Reaktion $H_2 + Br \to HBr + H_1$, k_3 die der Reaktion $HBr + Br \to H + Br_2$ ist, während k_2 für die Reaktion $HBr + H \to H_2 + Br$ und k_2 für die Reaktion $H + Br_2 \to HBr + Br$ gilt, dabei sind die ersten beiden Reaktionen endotherm, die zweiten exotherm. Nun können wir

folgende Zuordnungen treffen. Wir können entweder jede Reaktion denjenigen Faktor zuordnen, der ihrem Ausgangsstoffe entspricht[1]), also k_1 den Faktor

$$\frac{p_0}{\sum p_m e^{-\frac{A_m}{kT}}},$$

k_2 den Faktor

$$\frac{r_0}{\sum r_m e^{-\frac{C_m}{kT}}}$$ und k_3 sowie k_3 je den Faktor $$\frac{q_0}{\sum q_m e^{-\frac{B_m}{kT}}}$$

oder wir können den endothermen Reaktionen diejenigen Faktoren zuordnen, die ihren Ausgangs- und Endstoffen entsprechen, also

$$k_1 : \frac{\sum q_m e^{-\frac{B_m}{kT}}}{\sum p_m e^{-\frac{A_m}{kT}}} \cdot \frac{p_0}{q_0} \quad \text{und} \quad k_3 : \frac{\sum r_m e^{-\frac{C_m}{kT}}}{\sum q_m e^{-\frac{B_m}{kT}}} \cdot \frac{q_0}{r_0}.$$

Die Zuordnung des Bruches zu den entsprechenden Gegenreaktionen ist nicht möglich, weil eventuell der Bruch größer wie 1 sein könnte, das würde bedeuten, das mehr wirksame Zusammenstöße als Zusammenstöße überhaupt stattfinden, was unmöglich ist.[2]) Überlegen wir uns nun kinetisch, welche Fälle möglich sind.

1. Der Quantenzustand hat gar keinen Einfluß, dann treten die Summen nicht auf, das widerspricht der Thermodynamik.

2. Es ist überhaupt nur ein bestimmter Quantenzustand reaktionsfähig. Dann kommt wohl nur derjenige mit der Nummer 0 in Betracht, dessen Häufigkeit ist $$\frac{p_0}{\sum p_m e^{-\frac{A_m}{kT}}}$$ mit dieser Zahl ist die Zahl der wirksamen Zusammenstöße sowohl bei exothermen wie bei endothermen Reaktionen zu multiplizieren. Das entspricht also der obigen ersten Zuordnung.

3. Es sind mehrere Quantenzustände des Ausgangsstoffes reaktionsfähig, wobei ihre innere Energie zur kinetischen zu

1) Das entspricht der Annahme von Trautz.

2) Wenigstens solange kein Zusammenhang zwischen den Reaktionswärmen und dem Verhalten der A und B bekannt ist, welches das ausschließen würde.

addieren ist. Die Häufigkeit einer diesem Zustande entsprechenden Stoßes wird

$$\frac{p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}}{\sum p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}},$$

die erforderliche kinetische Energie $E - A_m$, die Zahl der wirksamen Zusammenstöße also

$$Z \frac{\sum p_n e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum_0^m p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}},$$

doch ist die Summe nur bis zu einem solchen n zu erstrecken, als $A_n < E$ ist. Für alle höheren n ist jeder Stoß wirksam, es kommt also noch die Summe

$$\frac{\sum_{\gamma}^{\infty} p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}}{\sum_0^{\infty} p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}}$$

hinzu und dies widerspricht der Thermodynamik, also ist dieser Fall auszuschalten.

4. Es findet eine Beziehung zwischen dem Quantenzustand des Anfangs- und des Endstoffes statt, so daß die Quantennummer des Anfangszustandes = der des Endzustandes ist. Da es sich um gleichartige Moleküle handelt, ist das nicht so sehr überraschend. Für den von der Rotation der Moleküle herrührenden Bestandteil würde das also heißen, daß das Drehmoment des entstehenden Bromwasserstoffsmoleküls = dem des verschwindenden Wasserstoffmoleküls ist, doch muß die Annahme nicht nur für Rotations-, sondern auch für Schwingungszustände gelten. Gleichzeitig wird bei der Beschränkung auf gleichartige Moleküle $p_n = q_n$, da die Gewichte ja entweder gleich sind, oder (bei „Entartung") nur von n abhängen. Dann ist die Zahl der Stöße von Molekülen des Zustandes n [1])

1) Dies gilt allerdings nur solange $A_n < E + B_n$, doch wird eine mögliche Ungültigkeit dieser letzteren Gewinnung erst bei so großen Werten von A_n eintreten, daß wir die entsprechenden Stöße mit der auf p. 644 festgestellten Genauigkeit vernachlässigen können.

$$Z \frac{p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}}{\sum_0^\infty p_m e^{-\frac{A_m}{RT}}}$$

die erforderliche kinetische Energie $E - A_n + B_n$ und die Gesamtzahl der wirksamen Stöße

$$Z \frac{\sum p_m e^{-\frac{A_m}{kT}} \cdot e^{-\frac{E - A_n + B_n}{kT}}}{\sum_0^\infty p_m e^{-\frac{A_m}{kT}}} = Z e^{-\frac{E}{kT}} \frac{\sum q_n e^{-\frac{B_n}{kT}}}{\sum p_m e^{-\frac{A_m}{kT}}},$$

d. h. also die zweite unserer früheren Zuordnungen. Nun gestatten die Zahlwerte aber eine Entscheidung zwischen beiden Fällen. Bei der Bromwasserstoffbildung spielt praktisch nur die Rotationsenergie eine Rolle, d. h. die spezifischen Wärmen unterscheiden sich kaum von $5/2\ R$. In diesem Fall ist

$$\sum \frac{1}{p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}} = \frac{h^3}{4\pi^3 d_1^2 m_1 kT} \qquad (30)$$

die multiplikative Konstante B, die auf p. 651 berechnet wurde, ist noch mit

$$\frac{h^3}{4\pi^3 d_1^2 m_1 kT}$$

zu multiplizieren. Für ihren Logarithmus findet sich berechnet 13,14584, bei dieser Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit findet man aber aus den Messungen nach der Methode der kleinsten Quadrate für den Logarithmus der multiplikativen Konstante 14,468 (vgl. p. 650). Nun ist es ausgeschlossen, daß die experimentell gefundene Größe größer ist als die theoretische, d. h. daß 20mal mehr Stöße stattfinden als berechnet, während das Gegenteil sich durch den „sterischen Faktor" erklären läßt. Die Messungen dürften also diesen Fall ausschließen, so daß als einzig mögliche Zuordnung die Zuordnung beider Faktoren zu der endothermen Reaktion mit ihrer kinetischen Deutung 4 übrig bleibt. Nach ihr wird die Größe B noch mit

$$\frac{\sum q_n e^{-\frac{B_n}{kT}}}{\sum p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}} = \frac{d_2^2 2 m_2}{d_1^2 (m_1 + m_2)} = 5$$

multipliziert, so daß sich für Log. $B_{\text{ber.}} = 12{,}70686$ ergibt also

$$\frac{B_{\text{gem.}}}{B_{\text{ber.}}} = 0{,}06\,.$$

Für die multiplikativen Konstanten endlich ergeben die Gleichungen die Bedingungen

$$(31)\qquad \frac{k_3}{k_1} = e^{\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T dT (\gamma_1' - \gamma_1 - \gamma_2' - \gamma_3')} \left(\frac{2M_1}{M_3}\right)^{3/2} \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2},$$

$$(31')\qquad \frac{k_2}{k_3} = e^{\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\gamma_1' - \gamma_1' + \gamma_2' - \gamma_3')} \left(\frac{2M_2}{M_3}\right)^{3/2} \left(\frac{M_1}{M_3}\right)^{3/2},$$

oder wenn wir die empfindlichen Flächen auf der Kugel mit dem Radius s^2 (Wirkungssphäre) mit f bezeichnen und für das Atom annehmen, daß sich der empfindliche Bezirk über das ganze Atom erstreckt

$$(32)\qquad \frac{f_3}{f_1} = \frac{2M_3}{M_3}, \quad \frac{f_2}{f_3} = \frac{2M_1}{M_3}, \quad f_1 = \left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2 \vartheta,$$

das können wir versuchsweise zerlegen

$$(33)\quad f_1 = \frac{F_1}{2M_1 \cdot M_2}, \quad f_3 = \frac{F_1}{M_3 \cdot M_1}, \quad f_2 = \frac{F_2}{M_3 \cdot M_2}, \quad f_3 = \frac{F_3}{2M_2 \cdot M_3},$$

wo im Nenner das Produkt der Massen der stoßenden Teilchen steht. Wir können weiter die Möglichkeit zulassen, daß F_1 gleich ist einer universellen Konstanten F multipliziert mit einer der Reaktion 1 und 3 gemeinsamen Größe, etwa einer Potenz der gesamten Masse der reagierenden Teilchen $M_2 + 2M_1$ gleich $M_3 + M_1$. Für die aus Bodensteins Messungen gleich 5 folgende Konstante k_2/k_3 erhalten wir dann

$$\frac{k_2}{k_3} = \sqrt{\frac{(2M_2 + M_1)\,2M_2}{(M_3 + M_1)\,M_3}} \left(\frac{2M_2 + M_1}{2M_1 + M_2}\right)^n,$$

das ergibt 4 bei n gleich 1. Zum Schluß folgt dann für die Geschwindigkeitskonstante einer exothermen Reaktion zweiter Ordnung mit einer Hemmung:

$$\frac{2F_1 N \sqrt{2\pi RT(M_1 + M_2)}}{(M_1 M_2)^{3/2}} = \frac{2N \cdot 446{,}10^{-10} \sqrt{2\pi RT}}{(M_1 M_2)^{3/2}} \left(\frac{M_1 + M_2}{82}\right)^{n+1/2}$$

für eine endotherme bis auf die e-Potenz

$$\frac{2F_1 N \sqrt{2\pi RT(M_1 + M_2)}}{(M_1 M_2)^{3/2}} \frac{d_3^2 M_1}{d_1^2 M_3} \frac{M_1' M_1''}{M_3' M_3''}$$

$$= \frac{2N \sqrt{2\pi RT}}{(M_1 M_2)^{3/2}} \frac{d_3^2}{d_1^2} \frac{M_3}{M_1} \frac{M_1' M_1''}{M_3' M_3''} \left(\frac{M_1 + M_2}{82}\right)^{n+1/2}.$$ [1])

1) Hier sind M_1, M_2 die Molekulargewichte der Ausgangsstoffe, M_3, M_4 die der Endstoffe, M_1', M_1'' bzw. M_3', M_3'' die Atomgewichte der Bestandteile von M_1, M_3. Die Zahlen ergeben sich durch Einsetzen von $\vartheta/4\pi = 0{,}06$ für die Reaktion $H_2 + Br$.

Die hier gefundene Bedingung für die Größe der empfindlichen Bezirke bei zweiatomigen Molekülen hat ihr Analogon in der von Stern gefundenen für Atome.[1])

Die Jodwasserstoffbildung.

Bodenstein fand, daß die Jodwasserstoffbildung nach der Gleichung

$$\frac{dc_3}{dt} = k c_1 c_2$$

vor sich geht, die dem Reaktionsvorgang $H_2 + J_2 = 2\,HJ$ entspricht, wobei sich k durch $B e^{-\frac{Q}{RT}}$ darstellen läßt. In B kann noch eine Potenz von T stecken, es ergibt sich zu ungefähr $5 \cdot 10^{11}$, während sich Q zu ungefähr 40400 Cal. findet. Es ist bemerkenswert, daß, trotzdem die Reaktion exotherm ist, durchaus nicht jeder Stoß zur Vereinigung führt. Es ist mir nicht gelungen, für die obige Gleichung einen Mechanismus zu finden. Es hat schon lange überrascht, daß die Jodwasserstoffbildung nicht nach der gleichen Formel vor sich geht wie die Bromwasserstoffbildung, trotzdem infolge der geringeren Dissoziationswärme des Jods mehr Atome vorhanden sind als bei Brom. Unsere Formel erklärt das nun. Es ist nämlich die Bildungswärme des Jodwasserstoffs kleiner als die des Bromwasserstoffs. Sie beträgt bei Bildung aus den Atomen $100000/2 + 35480/2 + 1450 = 69000$ Cal. gegen 85000 bei Bromwasserstoff. Während also die Reaktion $H_2 + Br = HBr + H$ nur 15000 Cal. erfordert, erfordert die Reaktion $H_2 + J = HJ + H$ 31000. Das hat zur Folge, daß von denen an und für sich zahlreicher vorhandenen Jodatomen mehr verlangt wird als von den Bromatomen, so daß die Zahl der *wirksamen* Jodatome trotz der größeren Gesamtmenge kleiner ist. Ein Zahlenvergleich ergibt nun, daß die nach dem Schema $H_2 + J = HJ + H$ erfolgende Reaktion langsamer vor sich geht, als die von Bodenstein experimentell gefundene,[2])

Zusammenfassung.

In einer historischen Einleitung werden besonders die Arbeiten von M. Trautz ausführlich besprochen. In einer darauf

1) Vgl. O. Stern, l. c.

2) Vgl. dazu die Rechnungen bei Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. **29**. p. 295. 1899 und bei Trautz, l. c.

versuchten Systematik der Gasreaktionen zweiter Ordnung erweist sich die Einführung des Begriffs der Hemmung als nützlich, d. h. des Umstandes, ob ein Atom ohne weiteres reagieren kann oder sich erst aus einer alten Bindung lösen muß. Bei exothermen Reaktionen mit keiner oder einer Hemmung ist, unabhängig von der Temperatur, fast jeder Zusammenstoß wirksam, dagegen bei zwei Hemmungen nur ein kleiner temperaturabhängiger Bruchteil. Von endothermen Reaktionen liegt nur ein Beispiel für den Fall einer Hemmung vor (die Bromwasserstoffbildung), hier erweist es sich für die Wirksamkeit des Stoßes als nötig, daß die kinetische Energie, die von der gegenseitigen Geschwindigkeit in der Stoßrichtung herrührt, größer ist als die Wärmetönung der Reaktion. Der Einfluß der inneren Energie äußert sich darin, daß bei gleichartigen Molekülen ein Quantenzustand des Ausgangsstoffs immer nur in den entsprechenden des Endstoffs übergehen kann. Deshalb ist bei exothermen Reaktionen die Zahl der wirksamen Stöße mit einem Faktor zu multiplizieren, der gerade der thermodynamisch geforderten Abhängigkeit von den inneren spezifischen Wärmen entspricht.

In einem weiteren Paragraphen wird für die einfache Zerfallsreaktion aus der Formel für das Gleichgewicht und den Annahmen über die Reaktionsgeschwindigkeit zweier Atome eine sehr einfache Gleichung abgeleitet, deren Deutung aber nicht gelingt.

Die erhaltenen Formeln werden mit den Messungen der Bromwasserstoffbildung von Bodenstein und Lind verglichen und in guter Übereinstimmung gefunden. Eine zuerst von Nernst hervorgehobene Nebenreaktion des freien Wasserstoffatoms hat eine genügende Nachbildung der Zwischenreaktionsprodukte zur Folge und erklärt auch die bis jetzt ungedeutete von den Experimentatoren gefundene hemmende Wirkung von Bromwasserstoff und Jod. Die Diskussion des Gleichgewichts zeigt, daß die gefundene Reaktionsordnung wesentlich durch die abnormen weit vom Gleichgewicht entfernten Anfangsbedingungen verursacht ist. Bei den zahlreichen möglichen Reaktionswegen läßt sich ohne viel ausführlichere Rechnungen die in der Nähe des Gleichgewichts (also bei hohen Temperaturen) überwiegende Reaktionsordnung nur schätzen, ebenso wie die der Gegenreaktion. Der Schluß von einer gefundenen Reaktion auf die Ordnung der Gegenreaktion ist

bei so komplizierten Verhältnissen nicht ohne weiteres zulässig. In dem Temperaturbereich, in dem Bodensteins Messungen liegen, zeigt aber die Abschätzung der einzelnen Glieder, daß die eine (gefundene) Reaktion alle anderen weit überwiegt. Schließlich wird gezeigt, daß und warum bei der Jodwasserstoffbildung die nach dem gleichen Schema zu erwartende Reaktion neben der experimentell gefundenen verschwindet, während eine Deutung dieser letzteren nicht gelungen ist.

(Eingegangen 18. März 1919.)

4. Über die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten permanenter Magnete von deren Gestalt; von E. Gumlich.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Unter dem mittleren Temperaturkoeffizienten eines permanenten Magneten versteht man bekanntlich die zwischen zwei Temperaturen t_1 und t_2 gemessene reversible prozentische Änderung seines magnetischen Moments mit der Temperatur pro Grad Celsius. Neben dem theoretischen Interesse hat der Temperaturkoeffizient insofern eine gewisse praktische Bedeutung, als die Brauchbarkeit mancher mit permanenten Magneten ausgerüsteten Instrumente, wie elektrische Zähler und dergleichen, auf der Unveränderlichkeit der verwendeten Magnete beruhen. Nun sind im Verlauf der in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführten Untersuchungen über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung und thermischen Behandlung auf die Magnetisierbarkeit von Eisenlegierungen (Wissenschaftl. Abh. d. Physikal.-Techn. Reichsanstalt IV, H. 3, 1918; Elektrotechn. Zeitschr., 1919 p. 312) bereits die Magnete aus reinen Kohlenstoffstählen in bezug auf Leistung, Widerstand gegen Erschütterungen und Erwärmungen und in bezug auf Temperaturkoeffizienten genauer untersucht worden. Es hat sich dabei insbesondere herausgestellt, daß der Temperaturkoeffizient der Magnete aus reinen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen mit wachsendem Gehalt an *gelöstem* C sinkt, so daß es möglich ist, durch Härtung eines Materials mit etwa 1,4 Proz. C bei etwa 1100° Magnete von allerdings nur geringer Stärke herzustellen, welche überhaupt keinen Temperaturkoeffizienten besitzen. Entsprechende Untersuchungen sollen demnächst auch mit den speziell für die Fabrikation permanenter Magnete in Betracht kommenden Legierungen von Eisen-Kohlenstoff mit Zusatz von Wolfram, Chrom und Molybdän durchgeführt werden. Inzwischen wurde versucht, die Frage der

Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten permanenter Magnete von deren *Gestalt* einigermaßen zu klären, auf welche bereits Cancani[1]) und Ashworth[2]) die Aufmerksamkeit gelenkt haben.

Zunächst wird es sich empfehlen, die Vorgänge bei einer mäßigen Erwärmung des Magnets noch etwas näher ins Auge zu fassen:

Beobachtet man die Ablenkung eines Magnetometers durch einen frisch magnetisierten Stabmagnet bei Zimmertemperatur und bei 100°, so findet man, daß in letzterem Falle die Ablenkung geringer ist, daß also die scheinbare Remanenz, das magnetische Moment des Stabes, durch die Erwärmung abgenommen hat. Diese Abnahme ist jedoch nur zum Teil bleibend, denn durch nachfolgendes Abkühlen nimmt der Magnetometerausschlag wieder zu, aber im allgemeinen nicht bis zum vollen früheren Betrag, die Remanenz bleibt vielmehr etwas kleiner als vor der Erwärmung. Wir haben es also mit der Übereinanderlagerung zweier verschiedener Prozesse zu tun, eines irreversiblen, infolgedessen die Remanenz durch die Erwärmung dauernd abnimmt, und eines anscheinend reversiblen (vgl. auch weiter unten), infolgedessen die Remanenz mit der Erwärmung sinkt, mit der Abkühlung wieder ansteigt. Durch Wiederholung der Erwärmung und Abkühlung innerhalb desselben Temperaturintervalles wird die irreversible Änderung der Remanenz immer geringer und es bleibt schließlich nur noch der reversible Prozeß übrig. Auf dieser Tatsache beruht bekanntlich das sogenannte Altern der permanenten Magnete nach Strouhal und Barus.

Nach der im Eingang gegebenen Definition ist der Temperaturkoeffizient α eines permanenten Magneten vom magnetischen Moment $\mathfrak{M}$ zwischen den Temperaturen t_1 und t_2 gegeben durch die Beziehung

$$\alpha = \frac{\mathfrak{M}_1 - \mathfrak{M}_2}{\mathfrak{M}_1 (t_1 - t_2)} = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1 (t_1 - t_2)},$$

wobei γ den dem magnetischen Moment proportionalen Ausschlag des benutzten Magnetometers oder ballistischen Galvanometers bezeichnet. Bei den zumeist in Betracht kommenden

1) Cancani, Atti della R. Acc. dei Lincei (4) 3. p. 501. 1887.
2) Ashworth, Proc. Roy. Soc. London. 57. p. 210. 1898.

Materialien liegt der Temperaturkoeffizient innerhalb der Grenzen 1,2 bis 6×10^{-4} und ist, wie schon aus dem früheren hervorgeht, im allgemeinen negativ, d. h. der höheren Temperatur entspricht das niedrigere Moment und umgekehrt. Bei den vorliegenden Versuchen wurden als Temperaturen der Bequemlichkeit halber Zimmertemperatur und etwa 100° gewählt. Auf die Frage, ob und inwieweit der Temperaturkoeffizient innerhalb des gewählten Temperaturbereichs als konstant anzusehen ist, wird später noch zurückzukommen sein.

Die Schwierigkeit der Messungen beruht im wesentlichen auf der geringen Größe der Differenz der Ausschläge im kalten und warmen Zustand, deren genaue Bestimmung die unvermeidlichen Nullpunktschwankungen stark beeinträchtigten. Die Ausführung der Messungen in den sehr viel ruhigeren Räumen des Laboratoriums auf dem Telegraphenberg bei Potsdam verbot sich leider durch die Ungunst der Kriegsverhältnisse, eine Verwendung des gewöhnlichen Magnetometers in der Reichsanstalt selbst war wegen der äußeren Störungen ganz ausgeschlossen, aber auch die bis $\pm$ 1 Skalenteil betragenden Nullpunktschwankungen des störungsfreien Torsionsmagnetometers von Kohlrausch und Holborn machten sich recht unangenehm bemerkbar. Von empfindlicheren Methoden (vgl. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik 76a), mußte aus verschiedenen Gründen abgesehen werden, man begnügte sich daher mit der bekannten Anordnung nach der ersten Gaußschen Hauptlage (Magnetometer — Magnet nord-südlich, Probestab ostwestlich), beobachtete die Ausschläge nach großen und kleinen Zahlen beim Umkehren des Magnets und gewann so, bei hinreichend häufiger Wiederholung der Ablesungen, trotz der Nullpunktschwankungen einen erträglichen Mittelwert. Als Lager für die Stabmagnete und Ellipsoide diente eine mit einem Anschlag versehene Rinne im Innern eines Kastens aus Kupferblech, der mit Schmieröl gefüllt war, das elektrisch geheizt und durchgerührt werden konnte. Der mit Index versehene Kasten ließ sich auf der mit Teilung versehenen Magnetometerbank verschieben und so einstellen, daß der erzielte Ausschlag wenigstens bei längeren Stäben hinreichend groß wurde; bei den kürzeren Stäben mußte man sich mit recht kleinen Ausschlägen und einer entsprechend geringeren Genauigkeit

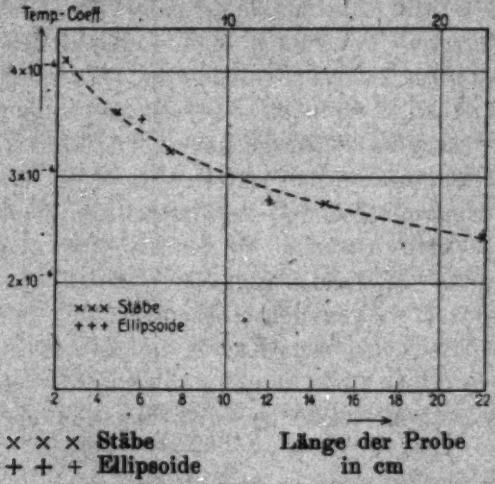
begnügen. Die Temperaturmessungen erfolgten mit dem Quecksilberthermometer.

Meist wurden mehrere Stäbe nacheinander im kalten Zustand gemessen, dann das Bad angeheizt und die Messung wiederholt; am nächsten Tage nach Abkühlung des Bades erfolgte schließlich die endgültige Messung im kalten Zustand. Der Grad der Übereinstimmung der beiden Beobachtungen im kalten Zustand vor und nach der Erwärmung ließ erkennen, inwieweit durch die vorangegangene thermische Behandlung die Beseitigung der dauernden Änderungen gelungen war; eventuell wurde nur die Messung nach der Erwärmung in Rechnung gezogen. Bei länger dauernden Meßreihen mußte natürlich auch eine eventuelle Änderung der Empfindlichkeit des Magnetometers, die mittels einer stromdurchflossenen Ablenkungsspule kontrolliert werden konnte, berücksichtigt werden. In einigen Fällen, namentlich wenn es sich um rasche Durchführung von Kontrollversuchen und dergleichen handelte, wurde je eine Rinne mit Anschlag beiderseits des Magnetometers angebracht und der Abstand so reguliert, daß der zu beobachtende Magnet aus beiden Lagen denselben Ausschlag hervorbrachte. Indem man dann den einen Kasten auf hoher, den anderen auf tiefer Temperatur hielt, konnten die notwendigen Versuche an denselben Stäben rascher erledigt und häufiger wiederholt werden.

Zu den Versuchen wurde zunächst ein Stab von $l = 22$ cm Länge und $d = 0{,}6$ cm Durchmesser benutzt, der 0,72 Proz. C und 3,26 Proz. Cr enthielt und bei 850° gehärtet worden war. Seine Koerzitivkraft betrug 52 Gauß, die Remanenz etwa 11000; das Material war also von mittlerer Güte. Zunächst wurde der Stab 20 Stunden lang auf 100° erwärmt, magnetisiert, einer Reihe von zyklischen Erwärmungen und Abkühlungen unterworfen und der Temperaturkoeffizient durch magnetometrische Messungen im kalten und warmen Zustand bestimmt; sodann wurde der Stab durch eine Kupferschmirgelscheibe in zwei Teile von 14,6 und 7,4 cm Länge zerlegt, beide Teile wurden zusammen wieder hoch magnetisiert, zyklisch erwärmt und von beiden der Temperaturkoeffizient bestimmt. Schließlich zerlegte man nochmals das kürzere Ende in zwei Teile von 4,8 bzw. 2,4 cm Länge und verfuhr ebenso. Zum Zweck guter

Magnetisierung in freier Spule wurden die kurzen Stäbe durch Ansatzstücke aus weichem Eisen verlängert, um die entmagnetisierende Wirkung der freien Stabenden zu verringern.

Das Ergebnis der Messungen ist nachstehend in Tab. 1 zusammengestellt und in Fig. 1 graphisch wiedergegeben. Wie ersichtlich, steigt der Temperaturkoeffizient α mit dem von 37 bis 4 abnehmenden Dimensionsverhältnis l/d von 2,4 bis auf 4,2, also um etwa 75 Proz., und zwar liegen die Punkte auf einer ziemlich glatten Kurve. Zur Erklärung dieser Erscheinung liegt folgende Annahme nahe.



× × × Stäbe
+ + + Ellipsoide

Länge der Probe in cm

Fig. 1.

Die Verteilung der Induktionslinien im Innern zylindrischer Stäbe ist ungleichmäßig, sie und damit auch der sogenannte Polabstand ändert sich mit der Höhe der Induktion bzw. der Permeabilität (vgl. später). Die Permeabilität ist aber wiederum abhängig von der Temperatur; somit wird sich auch der Kraftlinienverlauf und der Polabstand mit der Temperatur ändern, und zwar, infolge der entmagnetisierenden Wirkung der Stabenden, bei längeren Stäben in anderer Weise als bei kürzeren. Bei den Ellipsoiden dagegen ist die Magnetisierung gleichmäßig, und zwar, homogenes Material vorausgesetzt, unabhängig von der Höhe der Induktion. Infolgedessen wird man erwarten dürfen, daß bei den Ellipsoiden der Polabstand bei der Erwärmung ungeändert bleibt, und zwar unabhängig vom Dimen-

Tabelle 1.

Art, Material u. Bezeichnung der Probe	Chemische Analyse	Härtungstemperatur	Durchmesser d in cm	Länge l in cm	Dimensionsverhältnis l/d	Entmagnetisierungsfaktor N	Temperaturkoeffizient α (beob.)	Scheinbare Remanenz R'_k (kalt)	Scheinbare Remanenz R'_w (warm)	$R'_k - R'_w$	$\alpha'_R = \frac{R'_k - R'_w}{R'_k (t_w - t_k)}$	$\alpha'_{beob.}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Zylindrischer Stab, (Chromkohlenstoffleg. Cr 33 C 7 E (Nr. 11))	Cr = 3,26 % C = 0,72 „ Si = 0,40 „ Mn = 0,14 „	850°	0,6	22,0	37,0	—	$2{,}4 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	—
„	„	850°	0,6	14,6	24,0	—	$2{,}75 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	—
„	„	850°	0,6	7,4	12,3	—	$3{,}2_4 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	—
„	„	850°	0,6	4,8	8,0	—	$3{,}6 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	—
„	„	850°	0,6	2,4	4,0	—	$4{,}2 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	—
Ring	„	900°	—	—	∞	0,000	—	10 680	10 360	320	$3{,}9 \times 10^{-4}$	—
Ellipsoid	„	900°	0,6	22,0	37,0	0,032	$2{,}4_0 \times 10^{-4}$	9 010	8 735	275	$3{,}9_6 \times 10^{-4}$	$3{,}4_9 \times 10^{-4}$
„	„	900°	0,6	12,0	20,0	0,090	$2{,}7_8 \times 10^{-4}$	5 895	5 675	220	$4{,}8_4 \times 10^{-4}$	$4{,}3_6 \times 10^{-4}$
„	„	900°	0,6	6,0	10,0	0,255	$3{,}5_4 \times 10^{-4}$	2 380	2 290	90	$4{,}9_1 \times 10^{-4}$	$4{,}7_4 \times 10^{-4}$
„	„	900°	0,6	2,4	4,0	0,8	$3{,}2_8 \times 10^{-4}$	790	755	35	$5{,}7_5 \times 10^{-4}$	—
Zylindrischer Stab, Kohlenstoffleg. (C 51 D)	C = 0,48 „ Mn = 0,52 „ Si = 0,12 „	900°	0,6	16,3	27,0	—	$4{,}2 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	—

sionsverhältnis. Wäre also die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten vom Dimensionsverhältnis auf eine Änderung des Polabstandes im warmen und kalten Zustand zurückzuführen, so dürfte sie bei Material in Ellipsoidform nicht auftreten.

Um die Richtigkeit dieses Schlusses nachzuprüfen, wurden aus dem gleichen Material vier Ellipsoide von der Länge 22, 12, 6 und 2,4 cm und der Dicke 0,6 cm hergestellt, gehärtet und in derselben Weise untersucht wie die Stäbe. Wie die Zusammenstellung in Tab. 1 und die graphische Darstellung in Fig. 1 zeigen, fallen die gefundenen Werte für die Temperaturkoeffizienten, mit Ausnahme desjenigen für das kleinste Ellipsoid, innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler vollkommen in den Gang der für zylindrische Stäbe gefundenen Temperaturkoeffizienten hinein. Ob die erhebliche Abweichung beim kleinsten Ellipsoid auf Beobachtungsfelder zurückzuführen ist, die selbstverständlich bei diesen außerordentlich kleinen Dimensionen sehr stark ins Gewicht fallen, oder vielleicht auf eine durch das Härten hervorgerufene Materialverschiedenheit, ließ sich ohne zeitraubende Kontrollversuche nicht feststellen, auf die man verzichten zu können glaubte, da schon aus den drei übrigen Werten hervorgeht, daß auch bei den Ellipsoiden der Temperaturkoeffizient keineswegs unabhängig ist vom Dimensionsverhältnis.

Weiter handelte es sich um die Feststellung einer eventuellen Änderung des Polabstandes von Ellipsoiden und Stäben durch die Erwärmung. Der Ausschlag x, den ein Ellipsoid oder ein zylindrischer Stab vom magnetischen Moment $\mathfrak{M}$ beim Magnetometer von Kohlrausch und Holborn hervorbringt, ist gegeben durch die Beziehung:

$$\frac{\mathfrak{M}}{a^3}\left[1+\frac{\frac{1}{2}L^2-\frac{3}{4}l^2}{a^2}+\frac{3}{16}\frac{L^4}{a^4}+\psi\left(\frac{d}{h}\right)\right]=\frac{Cx}{2A}.$$

Hierin bezeichnet a den Abstand der Mitte der Probe vom Magnetometer, L den gesuchten Polabstand, l den Polabstand des Magnetometermagnets, der hier hinreichend genau gleich 5/6 der Länge gesetzt werden kann, A den Abstand der Skala vom Spiegel, C die Magnetometerkonstante und $\psi(a/h)$ ein Korrektionsglied, welches der Wirkung der Proben auf den

oberen Magnet des Magnetometers Rechnung trägt, der im vertikalen Abstand h vom unteren Magnet an demselben Gehänge angebracht ist. Beobachtet man nun aus zwei verschiedenen Entfernungen a_1 und a_2, welche den Ausschlägen x_1 und x_2 entsprechen, dividiert die entsprechenden Gleichungen und löst sie nach L auf, so erhält man für den gesuchten Polabstand den Wert

$$L = \sqrt{-\frac{\alpha}{2} \pm \sqrt{\beta + \frac{\alpha^2}{4}}},$$

hierin ist

$$\alpha = \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{x_2 a_2^3}{a_1^2} - \frac{x_1 a_1^3}{a_2^2}\right)}{\frac{3}{16}\left(\frac{x_2 a_2^3}{a_1^4} - \frac{x_1 a_1^3}{a_2^4}\right)}$$

und

$$\beta = \frac{x_1 a_1^3\left[1 - \frac{3}{4}\frac{l^2}{a_2^2} + \psi\left(\frac{a_2}{h}\right)\right] - x_2 a_2^3\left[1 - \frac{3}{4}\frac{l^2}{a_1^2} + \psi\left(\frac{a_1}{h}\right)\right]}{\frac{3}{16}\left(\frac{x_2 a_2^3}{a_1^4} - \frac{x_1 a_1^3}{a_2^4}\right)}.$$

Man wird allerdings bei dieser Bestimmung des Polabstandes keine hohe Genauigkeit erwarten dürfen, denn in der obigen Hauptformel kommt L nur in Korrektionsgliedern vor, die etwa 10 Proz. des in der Klammer stehenden Wertes kaum übersteigen werden, da die Annahme von Polen überhaupt nur dann zulässig ist, wenn der Probekörper sich in nicht zu geringem Abstand vom Magnetometer befindet, die Größe L/a also klein ist. Eine weitere Quelle der Unsicherheit besteht darin, daß sich infolge der Erwärmung und der dadurch bedingten Ausdehnung des Probekörpers und seiner Unterlagen der Abstand a zwischen Probekörper und Magnetometer etwas ändert. Diese an sich nur kleine Verschiebung, die sich aber bei der Rechnung doch schon deutlich bemerkbar macht, kann natürlich nur angenähert berücksichtigt werden. Schließlich ließ sich auch der Abstand a im kalten Zustand nicht mit der sonst bei magnetometrischen Messungen üblichen Genauigkeit ermitteln, da der Erwärmungskasten, in welchem sich der Probekörper befand, die Messungen außerordentlich erschwerte.

Es ergab sich für das Ellipsoid von 22 cm Länge für den Polabstand:

im kalten Zustand $0{,}75_7$ der genannten Länge,
„ warmen „ $0{,}75_4$ „ „ „

Die beiden Werte stimmen also innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit recht befriedigend überein und bestätigen das oben bereits erwähnte Ergebnis theoretischer Überlegung. Weniger befriedigend ist die Übereinstimmung des gefundenen Polabstandes mit dem theoretisch geforderten Betrag $0{,}77_8$. Die etwa 2 Proz. betragende Abweichung, die allerdings für die vorliegende Frage keine Rolle spielt, ist wohl in der Hauptsache auf die Unsicherheit in der Messung des Abstandes a zurückzuführen, zum Teil vielleicht auch auf die unvermeidlichen Abweichungen des verwendeten Probekörpers von der idealen Ellipsoidgestalt.

Bei den Stäben wurden als Probekörper verwendet: ein ca. 16 cm langer und 0,6 cm dicker Stab C 51 aus nahezu reinem C-Stahl mit 0,5 Proz. C und einem verhältnismäßig hohen Temperaturkoeffizienten $4{,}2 \times 10^{-4}$, sowie der längere Abschnitt des schon oben erwähnten in mehrere Teile zerlegten Chrom-Kohlenstoff-Stabes Nr. 11 von 14,6 cm Länge. Es ergaben sich folgende Werte:

	kalt	warm
C 51 D	$0{,}84_6$	$0{,}86_0$
Nr. 11	$0{,}77_2$	$0{,}81_9$

Im Gegensatz zum Ellipsoid tritt hier tatsächlich eine Änderung des Polabstandes von 2 Proz. bzw. 6 Proz. durch die Erwärmung ein, die wohl sicher oberhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt; sie kann aber zur Erklärung des Temperaturkoeffizienten und seiner Abhängigkeit vom Dimensionsverhältnis schon aus dem Grund nicht herangezogen werden, weil sie im umgekehrten Sinne verläuft. Da nämlich das magnetische Moment mit wachsender Temperatur abnimmt, so müßte, falls dies auf eine Änderung des Polabstandes zurückgeführt werden sollte, der Polabstand mit der Erwärmung *ab*nehmen, er nimmt aber tatsächlich *zu*. Somit ist dieser Weg zur Erklärung der beobachteten Erscheinung ungangbar. Immer-

hin aber hat es ein gewisses Interesse, in Verbindung mit diesen Versuchen auch auf die Ergebnisse früherer noch nicht veröffentlichter Beobachtungen über die Abhängigkeit des Polabstandes von der Höhe der Magnetisierung bei zylindrischen

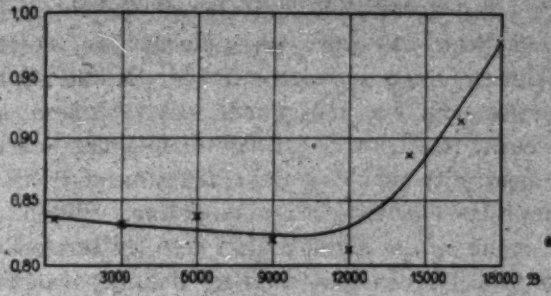


Fig. 2.

Stäben hinzuweisen. Die nach demselben Verfahren ausgeführten Versuche, zu welchen ein 33 cm langer und 0,6 cm dicker Stab V 111 aus gutem Flußstahl diente, ergaben folgende Werte, die in Fig. 2 auch graphisch wiedergegeben sind.

Tabelle 2.

$\mathfrak{B}$	L	$\mathfrak{B}$	L
300	$0{,}83_5$	12 000	$0{,}81_2$
3000	$0{,}83_2$	14 400	$0{,}88_7$
6000	$0{,}83_3$	16 500	$0{,}91_4$
9000	$0{,}82_0$	18 000	$0{,}97_5$

Sieht man von dem wohl etwas zu niedrigen Wert von $\mathfrak{B} = 12\,000$ ab, so erkennt man, daß der Polabstand mit steigender Induktion zunächst etwas abnimmt, bis ungefähr die Maximalpermeabilität erreicht ist, sodann aber ständig und sehr erheblich anwächst, so daß schon bei $\mathfrak{B} = 18\,000$ in der Nähe der Sättigung die Pole fast mit den Enden des Stabes zusammenfallen. Es zeigt sich also die Erscheinung, daß die Pole um so weiter gegen das Ende hinrücken, die Magnetisierung also um so gleichmäßiger wird, je geringer die Permeabilität ist[1]), denn tatsächlich nimmt ja die Permeabilität mit

1) Zu dem gleichen Ergebnis gelangte u. a. L. Holborn in seiner Untersuchung über die Verteilung des induzierten Magnetismus in Zylindern. (Sitzungsber. d. Königl. Preuß. Akad. d. Wissensch.

wachsender Induktion sehr erheblich ab und beträgt in diesem Falle bei $\mathfrak{B} = 18000$ nur noch etwa 100, also etwa den hundertsten Teil der Maximalpermeabilität. In ihrer äußersten Konsequenz wird diese Erscheinung bestätigt durch einen Körper von der Permeabilität 1, denn tatsächlich würde ein zylindrischer Stab aus Luft die gleichmäßige Verteilung der Induktionslinien zeigen, welche in der Magnetisierungsspule überhaupt herrscht, die Pole würden also vollkommen an den Enden liegen. Aber auch mit der oben gefundenen Erscheinung der Vergrößerung des Polabstandes durch die Erwärmung stehen diese Beobachtungen im Einklang. Wenn man auch bei der Remanenz, als einem Punkt der Hystereseschleife, von einer Permeabilität des Materials im definitionsmäßigen Sinne nicht sprechen kann, so werden wir doch auf Grund einer noch folgenden Beobachtung am geschlossenen Ringe annehmen müssen, daß der magnetische Widerstand des Materials mit steigender Temperatur wächst, daß also die Permeabilität abnimmt. Es enspricht somit auch bei den beobachteten Stabmagneten der geringeren Permeabilität im warmen Zustand der größere Polabstand und umgekehrt.

Durch die bisherigen Versuche hat sich ergeben, daß die naheliegende Annahme, als könnte die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten vom Dimensionsverhältnis auf die ungleichmäßige Verteilung des Magnetismus im Stab zurückzuführen sein, nicht zutreffend ist. Um nun über die bei der Erwärmung auftretenden Änderungen eine einwandfreie Übersicht zu erhalten, wurde ein Ring von etwa 7,8 cm äußerem und 6,5 cm innerem Durchmesser, 1,33 qcm Querschnitt aus demselben Chrom-Kohlenstoff-Stahl wie die früher verwendeten Stäbe und Ellipsoide bei ca. 900° gehärtet, längere Zeit auf 100° erwärmt, mit primärer und sekundärer Wicklung versehen und ballistisch untersucht, und zwar zunächst in kaltem Zustand, dann bei etwa 100° im Ölbad und schließlich wieder

1898. p. 159.) Doch handelt es sich dort nicht um die als Fernwirkungszentren, sondern um die als Schwerpunkt des freien Magnetismus definierten Pole, die einen ganz anderen Abstand haben und sich durch ein ballistisches Verfahren verhältnismäßig einfach und genau feststellen lassen (vgl. auch C. Benedicks, Untersuchungen über den Polabstand magnetischer Zylinder, K. Svenska Vet Akad. Handlingar 27. Nr. 5. 1902).

im kalten Zustand. Die in Betracht kommenden Teile der gefundenen Hystereseschleifen sind in Fig. 3 wiedergegeben; es zeigt sich, was zu erwarten war, daß die Schleife im warmen Zustand merklich unter der im kalten Zustand liegt. Die beiden Kurven im kalten Zustand vor und nach der Erwärmung zeigen nur geringe Unterschiede, die letztere liegt nur wenig tiefer als die erstere. Wir können nun aus den Kurven im kalten und warmen Zustand direkt die Remanenz berechnen,

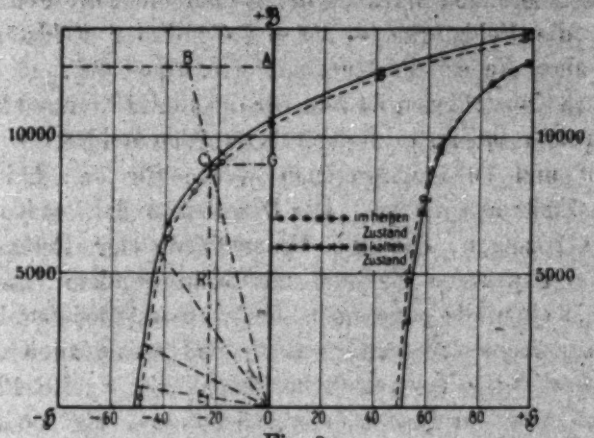


Fig. 3.

welche die aus demselben Material hergestellten Ellipsoide von bestimmtem Dimensionsverhältnis im kalten und warmen Zustand haben würden, und daraus den Wert für den Temperaturkoeffizienten ableiten.

Bekanntlich ist die Beziehung zwischen der wahren Feldstärke $\mathfrak{H}$ und der scheinbaren Feldstärke $\mathfrak{H}'$ in einem Ellipsoid gegeben durch $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}' - NJ$; hierin bezeichnet

$$J = \frac{\mathfrak{B} - \mathfrak{H}}{4\pi}$$

die Intensität der Magnetisierung, N den Entmagnetisierungsfaktor, der für ein Ellipsoid unabhängig von der Höhe der Magnetisierung ist und sich aus dem Dimensionsverhältnis berechnen läßt. Handelt es sich, wie hier, um den remanenten Magnetismus, so ist $\mathfrak{H}' = 0$ und die obige Beziehung reduziert sich auf

$$\mathfrak{H} = -NJ = -\frac{N\mathfrak{B}}{4\pi - N}.$$

Tragen wir diese Größe für irgendeinen Wert $\mathfrak{B}$, beispielsweise für $\mathfrak{B} = 12560$ von A (Fig. 3) aus in der Hysteresesschleife von links auf, also nach der Seite der negativen Feldstärke, und verbinden den erhaltenen Punkt B mit dem Koordinatenanfangspunkt O, so gibt die Schnittstelle C mit dem absteigenden Kurvenast die scheinbare Remanenz für das in Betracht kommende Ellipsoid mit dem Entmagnetisierungsfaktor N, denn im Innern des Ellipsoids herrscht wegen der entmagnetisierenden Wirkung der Enden nicht die Feldstärke 0, sondern die Feldstärke $-NJ = CG$; dieser Feldstärke entspricht aber die scheinbare Remanenz $R_1 = CE$.

Diese Konstruktion ist nun für die vier in Betracht kommenden Ellipsoide in Fig. 3 durchgeführt worden und hat die in Tab. 1, Spalte 9 und 10 eingetragenen Werte für den kalten bzw. warmen Zustand ergeben. Die Differenzen der beiden Spalten (Spalte 11) zeigen, daß die Unterschiede der Remanenz im kalten und warmen Zustand mit abnehmendem Dimensionsverhältnis ebenfalls *ab*nehmen. Umgekehrt jedoch steht es mit der prozentischen Änderung; diese und somit auch der hiermit proportionale Temperaturkoeffizient α'_R (Spalte 12) nimmt mit abnehmendem Dimensionsverhältnis *zu*, wie es auch die Versuche an Ellipsoiden und Stäben tatsächlich ergeben haben (Spalte 8). Qualitativ stimmen also die aus den Ringbeobachtungen gezogenen Schlüsse mit den Beobachtungen an Stäben und Ellipsoiden überein; quantitativ jedoch noch nicht befriedigend, denn die mit dem Ring rechnerisch gewonnenen Werte sind um ungefähr 50 Proz. größer als die beobachteten. Dies kann zweierlei Gründe haben: Einmal ist wohl die Härtung des viel dickeren Ringes weniger gut gelungen als diejenige der dünnen Ellipsoide, so daß im ersteren noch ein gewisser Prozentsatz von Perlit vermutet werden kann, der einen höheren Temperaturkoeffizienten besitzt als reiner Martensit. Sodann aber muß berücksichtigt werden, daß die beiden Versuche mit dem Ring und den Ellipsoiden sich doch nicht vollkommen decken. Bei den Ellipsoiden beseitigte man durch fortgesetzte zyklische Erwärmungen nach Möglichkeit die irreversiblen Vorgänge; der Wert des Temperaturkoeffizienten ist also im wesentlichen nur aus den reversiblen Vorgängen abgeleitet worden. Dies war bei dem Ring nicht möglich, sonst

hätte man bei jeder einzelnen Induktion zyklische Erwärmungen in demselben Magnetisierungsvorgang einschieben müssen, der dadurch vollkommen zerrissen worden wäre. Dem aus den Ringversuchen gefundenen Wert des Temperaturkoeffizienten würden also bei den Ellipsoidmessungen diejenigen Werte entsprechen, welche man, wie beim Ring, aus der Differenz der Messung im kalten Zustand und bei der *ersten* Erwärmung erhält. Diese müssen aber, da noch irreversible Vorgänge mit im Spiele sind, erheblich höher ausfallen. Sie wurden an den Ellipsoiden von 22, 12 und 6 cm Länge experimentell ermittelt und ergaben die in Spalte 13 von Tab. 1 aufgeführten Werte, die nun tatsächlich mit den berechneten Werten (Spalte 12) auch der Größe nach befriedigend übereinstimmen, denn es ist immerhin zu berücksichtigen, daß nicht nur die experimentell festgestellten Werte mit nicht unbeträchtlichen Beobachtungsfehlern behaftet sind (vgl. oben), sondern ganz besonders die berechneten in Spalte 12, die ja aus der Differenz zweier nur wenig voneinander abweichender und nicht besonders genau aufgenommener Hystereseschleifen auf graphischem Wege abgeleitet wurden; eine vollkommene quantitative Übereinstimmung unter erheblichem Zeitaufwand zu erstreben, lag aber keine Veranlassung vor.

Dagegen erschien es interessant festzustellen, ob die bei der Temperaturerhöhung eintretende und als Temperaturkoeffizient bezeichnete Abnahme des remanenten Magnetismus im gewählten Temperaturintervall (20°:100°) eine lineare Funktion der Temperatur ist, und ferner, ob dieselbe tatsächlich nur auf reversiblen Vorgängen beruht oder ob nicht doch auch irreversible dabei in Frage kommen. Im ersteren Falle müßten, wenn man die Remanenz oder den ihr proportionalen Magnetometerausschlag als Funktion der Temperatur graphisch aufträgt, die erhaltenen Punkte auf einer geraden Linie liegen; der zweite Fall würde dadurch charakterisiert sein, daß man mit steigender und fallender Temperatur entweder denselben Kurvenzug erhält oder beim Vorhandensein irreversibler Vorgänge, zwei verschiedene Kurvenzüge.

Zu den Versuchen wurde wieder der gehärtete und gealterte Stab *C* 51 mit 0,5 Proz. *C* gewählt, da derselbe einen verhältnismäßig hohen und daher leichter zu bestimmenden

Temperaturkoeffizienten besaß, während allerdings die Neigung zu dauernden Änderungen durch Erschütterungen und Erwärmungen etwas größer war, als bei Material mit Wolfram- oder Chrom-Zusatz. Die Beobachtungen mit dem Kohlrausch-Holbornschen Magnetometer erfolgten bei Temperaturen von etwa 20°, 50°, 75° 100° und zwar mit steigender und fallender Temperatur. Es ergab sich hierbei, in Millimeterausschlägen ausgedrückt, die Kurve *A B C D E* in Fig. 4. Wäre die Alte-

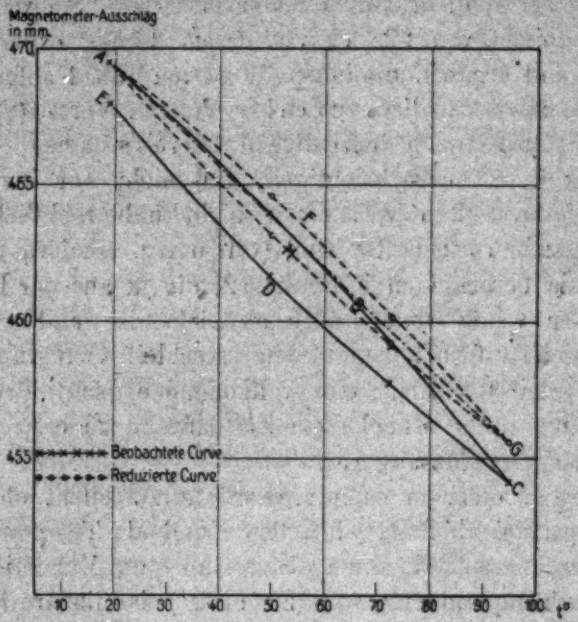


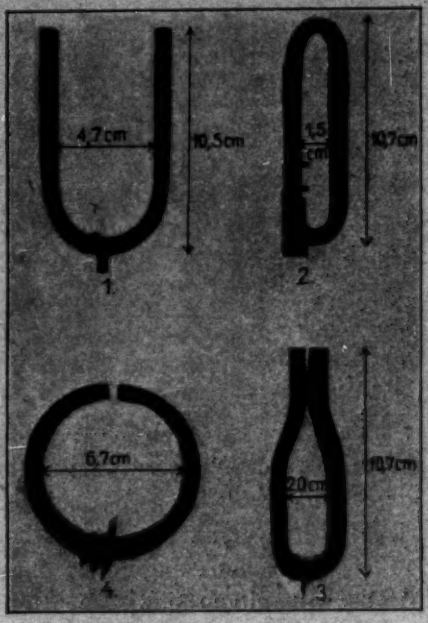
Fig. 4.

rung vollkommen gelungen gewesen, so hätte der Punkt *E* wieder genau auf den Punkt *A* fallen müssen; dies ist nicht der Fall; es hat also durch einen Erwärmungszyklus noch eine, wenn auch nur geringe dauernde Änderung von etwa 3 Proz. (1,5 mm auf 470 mm) stattgefunden, die unzweifelhaft im Verlauf der *Erwärmung* eingetreten ist, wo hingegen während der Abkühlung eine Abnahme der Remanenz sicher nicht stattgefunden hat, und zwar wird man näherungsweise annehmen dürfen, daß diese Änderung proportional der Temperaturerhöhung ist. Man wird also zu einer angenähert richtigen Kurve für die Änderung des remanenten Magnetismus mit der

Temperatur kommen, welche den Temperaturkoeffizienten charakterisiert, wenn man den Kurvenast CDE um den vollen Betrag der Größe EA nach oben verschiebt, während die beobachteten Punkte bei 50 und 75° der Kurve ABE um rund $\frac{3}{7{,}5} \times AE$ und $\frac{5{,}5}{7{,}5}\ AE$ zu erhöhen sind. Hierdurch erhält man die gestrichelte Kurve $AFGHA$, aus der zunächst hervorgeht, daß der Temperaturkoeffizient auch innerhalb des Intervalls (20°:100°) von der Größe des Temperaturintervalls nicht ganz unabhängig ist, sondern mit zunehmendem Temperaturintervall etwas steigt. Der Kurvenzug, der durch die Gerade AG in zwei symmetrische Hälften zerlegt wird, macht ganz den Eindruck einer Hystereseschleife, die man erhält, wenn man an irgendeinem Punkt der Magnetisierungskurve einen kleinen zyklischen Magnetisierungsprozeß einschiebt, und kann tatsächlich letzten Endes als eine Art von Hystereseschleife aufgefaßt werden, da sich ja durch die Erwärmung die wahre, im Innern des Stabes herrschende Feldstärke ebenfalls ändert. Wir haben es also auch hier, selbst wenn man absieht von der dauernden Änderung des remanenten Magnetismus (Verschiebung des Punktes A nach E) bei der zyklischen Erwärmung mit teilweise irreversiblen magnetischen Vorgängen zu tun, die, wie bei zyklischen Magnetisierungsprozessen, unzweifelhaft ebenfalls mit einem gewissen, wenn auch nur sehr geringen Energieverlust verbunden sind.

Die durch die obigen Versuche nunmehr geklärte Erscheinung, daß unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen mit abnehmendem Dimensionsverhältnis der Temperaturkoeffizient wächst, läßt sich ohne weiteres sinngemäß auch auf die Hufeisenmagnete übertragen. Ein gut geschlossener Hufeisenmagnet, bei dem der Polabstand infolge des Ankers oder eines sehr engen Luftspalts von großem Querschnitt nur gering ist, kann magnetisch als analog zu einem langen Stab mit großem Dimensionsverhältnis aufgefaßt werden, während ein Hufeisenmagnet mit großer Maulweite einem Stab von kleinem Dimensionsverhältnis entsprechen würde. Bei dem ersteren würde also ein kleinerer Temperaturkoeffizient zu erwarten sein, als bei dem letzteren. Da Magnete aus *identischem* Material in den üblichen technisch verwendeten Formen nicht zur Ver-

fügung standen, wurden vier solche aus Streifen von 23 × 1,6 × 0,8 cm einer Chrom-Kohlenstoff-Legierung von 1,5 Proz. C und 3 Proz. Cr nach den in Fig. 5 dargestellten Typen gebogen, bei ca. 900° gehärtet und in der gewöhnlichen Weise gealtert; die ungefähren Dimensionen sind den Abbildungen zu entnehmen. Die verhältnismäßig bequeme Untersuchung mit dem Magnetometer hat in diesem Falle wenig Sinn, denn die Angaben des Magnetometers werden nur bedingt durch die Streulinien, die für den praktischen Gebrauch nicht in Betracht kommen; von Interesse ist vielmehr der gesamte Kraftlinienfluß des Magnetes und derjenige innerhalb des Maules, den man erhält, wenn man eine mit dem ballistischen Galvanometer verbundene Induktionsspule vom Indifferenzpunkt des Magnets bzw. von einem bestimmten Punkt des Schenkels im kalten und warmen Zustand abzieht. Die Messung des Temperaturkoeffizienten im Maul ist in einwandfreier Weise nicht gelungen, und zwar aus folgenden Gründen:



Maulweite von 1. = 4,7 cm
„ „ 2. = 0,15 „
„ „ 3. = 0,25 „
„ „ 4. = 0,5 „

Fig. 5.

Die Meßeinrichtung wurde so getroffen, daß der betreffende Magnet in einem mit Öl gefüllten Kasten, dessen Inhalt elektrisch geheizt und gerührt werden konnte, mit dem einen Schenkel auf einem geeigneten Träger festgeklemmt wurde, während die an einem Stiel befestigte Meßspule über dem anderen freien Schenkel bis zu einem Anschlag geschoben werden konnte, der entweder im Indifferenzpunkt oder 1 bis 2 cm vom Schenkelende angebracht war. Während nun bei

den Messungen vom Indifferenzpunkt aus die hauptsächlichste Schwierigkeit darin bestand, die Spule vom Anschlag aus glatt und rasch über die Krümmung der Schenkel hinweg und durch das enge Maul hindurchzuführen, bestand die Schwierigkeit im zweiten Fall, bei der Messung des Kraftlinienflußes im Maul, hauptsächlich darin, die Meßspule immer genau wieder an dieselbe Stelle zu bringen. Dies erwies sich praktisch als unausführbar, denn bei der außerordentlich starken Änderung des Kraftlinienflusses innerhalb des Maules genügte die geringste Verschiebung der Spule längs des sorgfältig hergestellten Anschlages oder das kleinste und fast unvermeidliche Kippen der Spule zu einer beträchtlichen Änderung des Galvanometerausschlages, welche bei der nur wenige Skalenteile betragenden Differenz der Ausschläge im kalten und warmen Zustand eine unverhältnismäßig große Unsicherheit der Messung hervorbrachte. Vermehrt wurde diese Schwierigkeit noch dadurch, daß das benutzte Öl im Laufe der Versuche nahezu undurchsichtig geworden war und nicht durch neues ersetzt werden konnte, so daß man beim Einführen und Anlegen der Spule an den Anschlag nur auf das Gefühl angewiesen war. Die durch wiederholte und ziemlich zeitraubende Messungen erzielten, in Splalte 4 von Tabelle 3 angeführten Ergebnisse können daher nur der Größenordnung nach als hinreichend einwandfrei bezeichnet werden.

Tabelle 3.

Bezeichnung des Magnets	Gesamte Kraftlinien-dichte	Temp.-Koeffizient α insgesamt	Temp.-Koeffizient α' im Maul
1	2	3	4
1	7350	$2{,}9_3 \times 10^{-4}$	$3{,}1_8 \times 10^{-4}$
	3880	$2{,}8_7$	$3{,}4_9$
2	7270	$2{,}4_8$	$1{,}1_7$
	3750	$2{,}1_4$	$2{,}0_5$
3	6700	$2{,}4_0$	$2{,}2_4$
	4070	$2{,}1_3$	$2{,}9_5$
4	6260	$2{,}5_7$	$2{,}1_6$
	3080	$2{,}4_3$	$2{,}3_0$

Die Messung des Temperaturkoeffizienten des gesamten Kraftlinienflusses durch Abziehen der Spule vom Indifferenz-

punkt aus wurde für zwei verschieden starke Magnetisierungen ausgeführt, um zu sehen, ob der Temperaturkoeffizient auch von der Größe der Kraftlinien-Dichte abhängt. Wie die in Tab. 3, Spalte 3 wiedergegebenen Ergebnisse erkennen lassen, ist dies tatsächlich bis zu einem gewissen Maße der Fall, indem durchweg der Temperaturkoeffizient bei niedriger Magnetisierung etwas geringer ist als bei hoher, doch ist der Unterschied zu gering, als daß ihm eine technische Bedeutung zukommen würde. Sowohl bei der hohen als bei der niedrigen Magnetisierung aber zeigt sich die schon oben ausgesprochene Vermutung bestätigt, daß der infolge des langen und engen Maules am besten geschlossene Magnet Nr. 3 den niedrigsten Temperaturkoeffizienten besitzt, Nr. 1 dagegen mit dem breitesten Maul und dem schlechtesten magnetischen Schluß den größten, während sich die Formen 2 und 4 in leicht erklärlicher Weise dazwischen einordnen.

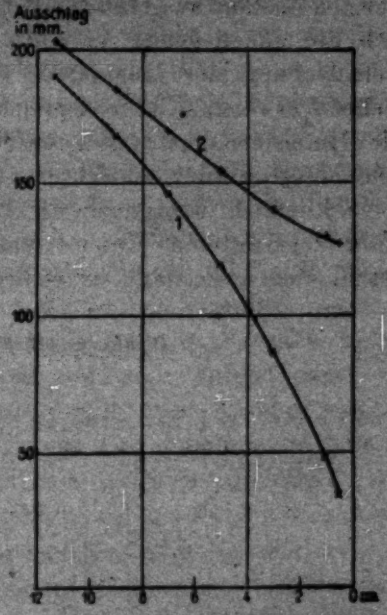
Zum Schluß soll noch der Kraftlinienverlauf bei einem Magnet vom Typus 1 (Fig. 5) ohne und mit Ankerschluß kurz überblickt werden. Man gewinnt am einfachsten ein Bild davon, wenn man eine mit dem ballistischen Galvanometer verbundene Induktionsspule von verschiedenen Punkten der Schenkel, vom Indifferenzpunkt angefangen, abzieht. Der entsprechende Galvanometerausschlag ist dann proportional dem in dem betreffenden Punkt herrschenden Kraftlinienfluß, der natürlich im Indifferenzpunkt den höchsten Wert erreicht, während die Differenz zwischen den Ausschlägen im Indifferenzpunkt und einem anderen Punkt der zwischen diesen Punkten vorhandenen Streuung entspricht, die beim vorliegenden Typus wegen des großen Luftwiderstandes gegen das Schenkelende außerordentlich stark zunimmt, so daß der Kraftlinienfluß 0,5 cm vom Schenkelende nur noch etwa 18 Proz. des gesamten Kraftlinienflusses beträgt (vgl. Tab. 4, Spalte 2 und Fig. 6, Kurve 1).

Da sich dies Meßverfahren nicht ohne weiteres auf den durch den Anker geschlossenen Magnet anwenden läßt, kann man sich dadurch helfen, daß man die Spule zunächst bei ungeschlossenem Magnet an den betreffenden Punkt des Schenkels bringt und nun den Galvanometerausschlag beobachtet, der durch das Schließen der Schenkel mit dem Anker eintritt (Tab. 4, Spalte 3). Die Summe des so erhaltenen und des

früher bei ungeschlossenem Magnet beobachteten Ausschlages entspricht dann dem Kraftlinienfluß beim geschlossenen Magnet, der in Spalte 4 von Tabelle 4 und durch Kurve 2 von Fig. 6 wiedergegeben ist. Wie ersichtlich, ist die Verteilung des Magnetismus durch das Anlegen des Ankers sehr viel gleich-

Tabelle 4.

Abstand der Spulenmitte vom Ende des Schenkels in cm	Ausschlag des Galvanometers in mm durch		
	ohne Anker	Ankerschluß	mit Anker
1	2	3	4
11,3	190,1	13,6	203,7
9	167,7	17,8	185,5
7	145,8	24,2	170,0
5	119,7	34,9	154,6
3	86,5	53,0	139,5
1	47,3	82,6	129,9
0,5	34,1	92,4	126,5



Abstand vom Ende des Schenkels.

Fig. 6.

mäßiger geworden, die Streuung bis zu dem 0,5 cm vom Ende abstehenden Punkt beträgt nicht mehr 82 Proz., sondern nur noch etwa 38 Proz., aber auch der gesamte, im Indifferenzpunkt gemessene Kraftlinienfluß ist um etwa 7 Proz. gewachsen. Dies wird leicht verständlich, wenn man auch für den permanenten Magnet die Gültigkeit des sogenannten Ohmschen Gesetzes $\psi = K/R$ annimmt, worin ψ den Kraftlinienfluß, K die magnetomotorische Kraft bedeutet, welche hier der Koerzitivkraft entsprechen würde, und R den gesamten Widerstand des in Betracht kommenden Kreises, also den Widerstand der Magnetschenkel und des Luftspaltes. Da dieser gesamte Widerstand durch das Anlegen des Ankers abnimmt, so muß naturgemäß der gesamte Kraftlinienfluß wachsen.

Übersicht.

Die von Canonni und von Ashworth gefundene Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten stabförmiger permanenter Magnete vom Dimensionsverhältnis wird nachgeprüft und aus den an einem gehärteten Stahlring im kalten und warmen Zustand ausgeführten Beobachtungen abgeleitet, während sich die naheliegende Vermutung, daß die Ursache in einer Verschiebung der Magnetpole zu suchen sei, nicht als zutreffend erweist. Eine entsprechende Erscheinung zeigen auch die Hufeisenmagnete, bei welchen der Temperaturkoeffizient vom besseren oder schlechteren Schluß der Schenkel abhängt. — Schließlich wird noch die Kraftlinienverteilung bei einem einfach gestalteten Hufeisenmagnet in ungeschlossenem und geschlossenem Zustand experimentell festgestellt.

(Eingegangen 2. April 1919.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Ar

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

Vakuummeter n. Stoff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 5–5000 cm Funkenlänge

Inhalt.

Seite

1. Albert Wigand. Die vertikale Verteilung der Kondensationskerne in der freien Atmosphäre 689
2. Roland Eötvös. Experimenteller Nachweis der Schwereänderung, die ein auf normal geformter Erdoberfläche in östlicher oder westlicher Richtung bewegter Körper durch diese Bewegung erleidet 742
3. Hans Riegger. Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen 753

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 6.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1919. № 16.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 59.

1. *Die vertikale Verteilung der Kondensationskerne in der freien Atmosphäre;* von *Albert Wigand.*

Inhalt: I. Problemstellung. — II. Methodik der Messungen. — III. Ergebnisse der Messungen. — IV. Die Gesetzmäßigkeiten der vertikalen Kernverteilung und ihre Erklärung; a) mittlere vertikale Kernverteilung, b) vertikale Kernverteilung in einer einheitlichen Luftschicht, c) Dunstschichten. — V. Zusammenfassung.

I. Problemstellung.

Systematische Untersuchungen über die vertikale Verteilung der Kondensationskerne in der freien Atmosphäre und über die Ursachen dieser Verteilung liegen bis jetzt nicht vor. Die bei einzelnen früheren Freiballonfahrten ausgeführten Kernzählungen können nur zur allgemeinen Orientierung dienen. Es sollen daher die Ergebnisse der Kernzählungen von 14 nach einheitlichem Plane unternommenen Freiballonfahrten mitgeteilt werden, bei denen auf gleichzeitige, vollständige meteorologische Beobachtungen, besonders solche über die Luftschichtung Wert gelegt wurde. Die Kernzählungen erstreckten sich bis zur Höhe von 9000 m und wurden bei 9 Fahrten von mir, bei 5 weiteren Fahrten auf meine Veranlassung von den Herren Lutze, Jenrich, Oberländer und Kähler ausgeführt.

Aus diesen Messungen haben sich für die Änderung der Kernzahl mit der Höhe einige noch unbekannte *Gesetzmäßigkeiten* ergeben, deren Erklärung gelingt, wenn man die *Schichtung der Luft* nach *Temperatur* und *Feuchtigkeit*, die *Bewölkung* und die *vertikale Luftbewegung* in Betracht zieht.

Unter den wechselnden Verhältnissen der Feuchtigkeit, Temperatur und des Luftdrucks muß sich die *Größe* und *Fallgeschwindigkeit der Kerne* in bestimmter, angebbarer Weise ändern: Die Kondensationskerne haben die Eigenschaft, mit

zunehmender Luftfeuchtigkeit zu wachsen, auch in ungesättigter Luft, und daher schneller zu fallen. Bei gleichbleibender Größe ist die Fallgeschwindigkeit der Kerne um so größer, je geringer die hauptsächlich durch Temperatur und Luftdruck bedingte Dichte der Luft ist.

Ferner wird die Bildung und Auflösung der Wolken für den Kerngehalt der betreffenden Luftschicht mitbestimmend sein, derart, daß diese Wirkung noch längere Zeit fortdauert.

Schließlich beeinflußt auch die auf- und absteigende Luftbewegung die vertikale Kernverteilung, indem sie die Kerne nach oben und unten mitführt. Dabei ist zu unterscheiden zwischen gleichmäßiger Hebung und Senkung größerer Luftmassen und böiger Vertikalbewegung mit inhomogener Struktur.

Die Aufklärung dieser Beziehungen an Hand des Beobachtungsmaterials der 14 Freiballonfahrten ist die Aufgabe dieser Untersuchung.

II. Methodik der Messungen.

a) Kernzählungen.

Um die Anzahl der Kondensationskerne in 1 cm^3 Luft zu bestimmen, wurden Instrumente vom Typus des Aitkenschen „Staubzählers" (richtiger „Kernzähler" genannt) verwendet. Bei den ersten Fahrten waren zwei gleichartige, von den Mechanikern O. Plath und G. Schulze in Potsdam nach Angaben von Lüdeling hergestellte Instrumente im Gebrauch (Fig. 1).[1])

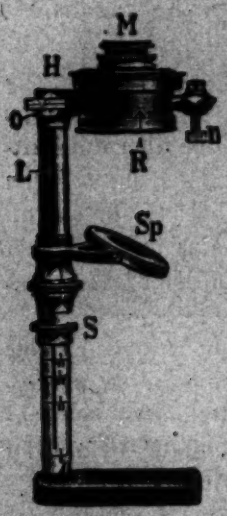


Fig. 1.

In der feuchten, mit kernfreier Luft gefüllten Kondensationskammer R werden, nachdem man durch die Hähne H oder h einen bestimmten Teil des Kammerinhalts durch Außenluft ersetzt hat, auf den vorhandenen Kernen Nebeltröpfchen gebildet. Die hierzu nötige Übersättigung erzeugt man, indem die Luft mit der Luftpumpe (L Stiefel, S Schieber des Kolbens) im Verhältnis 1 : 1,20 expandiert wird. Die Zahl der Tröpfchen beobachtet man mit der

1) Figg. 1 u. 2 aus E. Abderhalden, Fortschritte der naturwiss. Forschung 10, Berlin u. Wien 1914.

Lupe *M* auf einer in mm² geteilten Zählplatte aus Glas, die sich im Boden der Kammer *R* befindet und vom Spiegel *Sp* beleuchtet wird. Mit Berücksichtigung der eingelassenen Menge Außenluft und des Kammervolumens läßt sich dann die Anzahl der Kerne in 1 cm³ Außenluft berechnen.

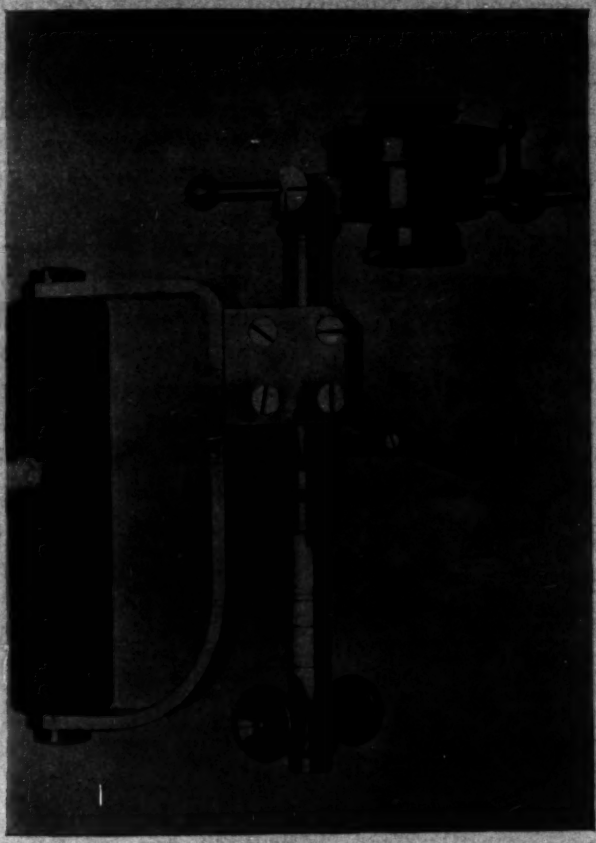


Fig. 2.

Die Aitken-Lüdelingsche Form des Kernzählers erwies sich für die erschwerten Versuchsbedingungen im Ballon, besonders in großen Höhen, noch als unzureichend und wurde in einigen Punkten zu größerer Bequemlichkeit und Genauigkeit abgeändert (Fig. 2). Die Griffe der beiden Hähne sind größer und hebelförmig ausgebildet, und auch der Schieber des Pumpenkolbens ist mit einer bequemen Handhabe versehen.

Der Apparat kann mit einem am Pumpenstiefel befestigten großen Handgriff in der ganzen Hand gehalten werden. Schließlich ist zur Erhöhung der Meßgenauigkeit am Auszugsrohr oberhalb des Striches 1/50 noch eine Marke 1/100 angebracht, so daß man bei großer Kernzahl nur 1/100 Außenluft einzulassen braucht und die alsdann weniger zahlreichen Tröpfchen genauer zählen kann. Zwei Kernzähler wurden in dieser Weise von dem Institutsmechaniker Strauß in Halle abgeändert und haben sich bei guter Einübung des Beobachters durchweg bewährt. Die Dichtung der Kondensationskammer, der Hähne und der Pumpe bereitete allerdings gelegentlich Schwierigkeiten.

Da im Ballon bei tiefer Temperatur das leichte Gefrieren der Feuchtigkeit im Innern des Kernzählers die Messungen störte, wurde alsdann das Instrument in der Tasche warm gehalten und immer nur für die kurze Dauer einer Messungsreihe in die kalte Luft gebracht. Die Anzahl der möglichen Einzelbeobachtungen war oft durch das Eintreten des Gefrierens beschränkt. Auch mußte mitunter eine Versuchsreihe abgebrochen werden, sobald die Höhe des Ballons sich erheblich änderte.

Die *Genauigkeit* der Kernzählungen ist durch die natürlichen räumlich-zeitlichen Schwankungen der Kernzahl beschränkt und beträgt etwa 10—20 Proz., wenn man sie nach den Abweichungen der Einzelwerte einer kurz dauernden Beobachtungsreihe vom Mittel beurteilt. In den Tabellen des Abschnittes III sind der Kürze wegen nur die Mittelwerte angegeben. Die Reihen enthielten in der Regel 3—5 Einzelmessungen, die in einigen der bei den Tabellen angegebenen früheren Veröffentlichungen ausführlich mitgeteilt sind.

Bei Kernzahlen über 100000 und unter 50 im cm^3 läßt der Kernzähler nur eine Schätzung der Größenordnung zu, da seine Abmessungen für die häufigsten, mittelgroßen Werte eingerichtet sind. Wenn sämtliche Beobachtungen einer Reihe die Kernzahl 0 ergeben, wird als Mittelwert aus der Reihe nicht 0 geschrieben, sondern ein oberer möglicher Grenzwert, der sich ergibt, wenn man annimmt, daß die Kernzahl bei einer der Beobachtungen 1 auf den mm^2 der Zählplatte ge-

wesen wäre, und die 1 durch die Anzahl der Einzelbeobachtungen der Reihe dividiert; z. B.

beobachtete Kernzahl auf 1 mm² der Zählplatte:	
Einzelbeobachtungen	Mittel
0000	$< 0{,}25$.

Daraus ergibt sich für vollständige Füllung der Kammer mit Außenluft (1/1) die Kernzahl in 1 cm³ Außenluft zu < 25.

Für die Kernzählungen im Ballon wurden die Luftproben von außerhalb des Korbrandes her genommen. Eine Beeinflussung der Kernzahl durch den beim Auswerfen von Ballastsand aufgewirbelten *Staub* war nicht zu bemerken. Dies wurde von allen fünf Beobachtern häufig festgestellt.[1]) In größeren Höhen ergab sich stets die Kernzahl 0, obwohl häufig unmittelbar nach reichlicher Abgabe von Ballastsand bei fallendem Ballon beobachtet wurde.

Mit dieser Feststellung stimmt überein, daß nach meinen Versuchen im Laboratorium[2]) gewöhnlicher Staub jeder Art (nicht-hygroskopischer und elektrisch ungeladener Staub von mineralischer oder organischer Herkunft) im Kernzähler nicht zur Wirkung gelangt. Es rechtfertigt sich damit die Bezeichnung des Apparates als „Kernzähler", statt der früheren Benennung „Staubzähler".

Auch die Kernzählungen, die Herr H. Koppe auf dem Ölberg bei Jerusalem 1916—1917 ausführte, und die er mir mitteilte, bestätigen das Ergebnis dieser Staubversuche. Bei Ostwind, der dort als trockener Scirocco auftritt und aus der Wüste stark durch Staub getrübte Luftmassen mitbringt, ist die Kernzahl im cm³ nahezu 0. Bei Westwind dagegen, der als Monsum mit hoher Feuchtigkeit vom Meere und der Stadt her weht, wurden Kernzahlen von etwa 2000 im cm³ festgestellt.

Die Tatsache, daß weder Ballaststaub noch sonstiger Staub verschiedenster Art sich im Kernzähler bemerkbar macht, legt den Schluß nahe, daß auch in der Atmosphäre bei der Nebel-

1) A. Wigand, Met. Zeitschr. 1913. p. 10; Beitr. z. Phys. d. fr. Atm. 5. p. 178. 1913; A. Wigand u. G. Lutze, Beitr. z. Phys. d. fr. Atm. 6. p. 173. 1914; G. Jenrich, Diss. Halle 1914. p. 24; H. Rübesamen, Diss. Halle 1915. p. 17.

2) A. Wigand, Met. Zeitschr. 1913. p. 10.

bildung die festen Staubteilchen, sofern sie nicht-hygroskopisch oder elektrisch ungeladen sind, keine Rolle spielen.

Dagegen bewirkt *Rauch* stets eine bedeutende Vermehrung der Kondensationskerne in der Luft. Im Ballon macht sich das, wie schon Lüdeling[1]) fand, in den unteren Schichten manchmal bemerkbar, wenn man über eine raucherzeugende Gegend fährt und die aufsteigende Luftbewegung bis zum Ballon hinaufreicht. In den Tabellen des Abschnittes III sind solche durch Rauch von unten gestörte Kernzahlen weggelassen oder besonders bezeichnet.

b) Meteorologische Grundbeobachtungen.

Zur Charakterisierung des meteorologischen Zustandes der Atmosphäre wurden neben den Kernzählungen Beobachtungen des *Luftdruckes*, der *Temperatur* und *Feuchtigkeit* der Luft, sowie der *Richtung* und *Geschwindigkeit des Windes* ausgeführt. Die visuell bemerkbaren Erscheinungen der *Wolken*, des *Dunstes* und der *Sonnenstrahlung* wurden wenigstens qualitativ festgestellt. Mit besonderer Sorgfalt waren ausgeprägte Luftschichten und ihre Grenzen zu untersuchen.

Die *Luftdruckmessung* geschah mit einem Ballon-Quecksilberbarometer oder mit geprüften Aneroidbarometern, deren Druckangaben bezüglich der elastischen Nachwirkung korrigiert wurden. Die *Höhenberechnung* erfolgte auf Grund der beobachteten Luftdrucke und Lufttemperaturen nach der Staffelmethode.

Zu den Messungen der *Temperatur* und *Feuchtigkeit* wurden Assmannsche Aspirationspsychrometer mit einwandfreier Aufhängung im Ballon verwandt. Wenn bei Temperaturen unter 0^0 das feuchte Thermometer des Psychrometers mit Eis bedeckt war, wurden zur Berechnung des herrschenden Dampfdrucks die Werte der Spannkraft über Eis benutzt und zur Ermittelung der relativen Feuchtigkeit (bezogen auf Sättigung über Wasser) durch die Maximalspannung über Wasser für die Temperatur des trockenen Thermometers dividiert. Zeigte das feuchte Thermometer, wie es in Eiskristallwolken mitunter beobachtet wurde, eine höhere Temperatur an als das trockene

1) G. Lüdeling, Ill. aeronaut. Mitt. 7. Heft 10. p. 321. 1903.

(negative psychrometrische Differenz), so ist in bezug auf die maximale Dampfspannung von Eis Übersättigung anzunehmen.

Bei Temperaturen unter $-30°$ in großer Höhe ist die empirische Psychrometerformel nicht mehr anwendbar, so daß die Differenz zwischen den Einstellungen des trockenen und feuchten Thermometers nur qualitativ zur Beurteilung der Luftfeuchtigkeit verwendet werden kann.

Die *Windgeschwindigkeit* und *-richtung* wurde durch häufige Feststellung der Fußpunkte des Ballons im Gelände ermittelt.

III. Ergebnisse der Messungen.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der Kernzählungen bei den 14 Ballonfahrten und eine Auswahl der zugehörigen, wichtigsten meteorologischen Grundbeobachtungen, besonders zur Charakterisierung der Luftschichtung.

Zur besseren Übersicht sind die Ergebnisse in den Kurvenzeichnungen[1]) der Figg. 3—14 mit einheitlichem Maßstabe (ausgenommen Fig. 9) für Höhe, Temperatur und Feuchtigkeit graphisch dargestellt. Der Maßstab für die Kernzahl wurde zweckmäßig bei den einzelnen Fahrten verschieden gewählt. Die Kurven für den Abstieg oder einen zweiten Aufstieg des Ballons sind gestrichelt gezeichnet. Wo für die Kernzahl nur ein oberer Grenzwert bestimmt wurde (z. B. < 25), sind die betreffenden Punkte der Kurve eingekreist.

Die wesentlichsten Ergebnisse der einzelnen Fahrten für die vertikale Kernverteilung und Dunstschichtung seien kurz hervorgehoben:

Fahrt 1. R und K gegenläufig von 1900 bis 3000 m in Dunstschicht, die als Rückstand von aufgelöstem Str auftritt. Kernfreiheit in zyklonalen Wolken (Ni, Str, AStr, CiStr). Kernfreiheit in wolkenfreier Luft beim Abstieg in 1200 m als Folge des Ausregnens der Kerne durch vorher dort befindlichen Ni. Dunstgrenze in 2980 m ohne K-Maximum, unterhalb einer Isothermie bei hohem R. Übersättigung in bezug auf Eis in kernfreiem, dünnem AStr und CiStr in 3230 bis 5500 m.

1) Bei der Herstellung der Zeichnungen hat mich Herr H. Cumme in dankenswerter Weise unterstützt.

Fahrt 1. (Fig. 3.)

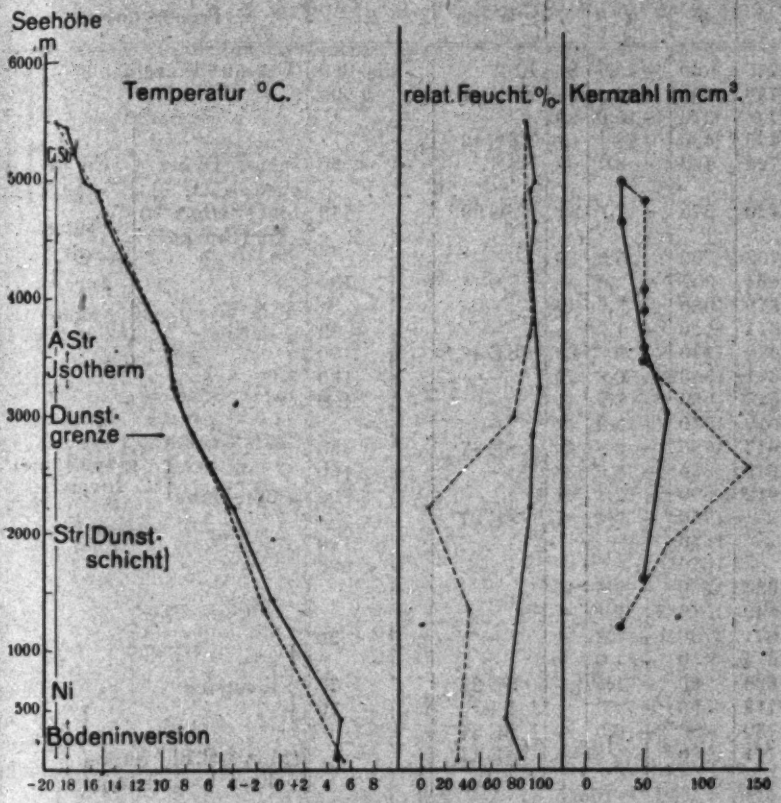
12. Nov. 1911, 7a 13 bis 3p 9. Beobachter W.

Wetterlage zyklonal.

Literatur: A. Wigand u. F. Schwab, Physik. Zeitschr. 13. p. 677. 1912; A. Wigand, Beitr. z. Physik d. fr. Atm. 5. p. 178. 1913.

Luftdruck mm b	Seehöhe m h	Temp. ° C. t	Relat. Feucht. % R	Wind km/Std.	Kernzahl im cm³ K	Bemerkungen
755,5	80	4,7	85	S	< 1500	(Bitterfeld) Ni, leichter Regen
—	250	—	—	—	< 600	im Ni, Schnee — Bodeninversion
723	420	5,2	71	S 50	—	
688	1430	− 0,7	—	—	< 150	
—	1600	—	—	—	< 50	im Str, stellenweise Cu-Ballung, Eisnebel, Schnee (Eisnadeln)
578	2220	− 4,0	92	—	—	
533	2840	− 7,5	94	—	—	
—	3020	—	—	S 102	70	in Wolkenlücke mit Dunst
507,5	3230	− 9,1	100	—	—	− 0,3° psychr. Diff., Übersätt. — im A Str, Eisnebel ⊙⁰, Isothermie
486	3570	− 9,4	98	W	< 50	− 0,2° desgl.
441	4320	− 13,2	92	—	—	− 0,1° „
422	4650	− 14,7	95	—	< 30	− 0,2° „ — im Ci Str, Eisnebel (⊙¹), Schnee
408	4910	− 15,4	91	—	—	− 0,1° „
405	4980	− 16,5	95	W 87	< 30	− 0,3° „
380	5450	− 18,1	—	—	—	
377	5500	− 19,1	88	—	—	− 0,1° psychr. Diff., Übersätt. (größte Höhe) — im Ci Str, Eisnebel (⊙¹), Graupeln
412	4830	− 15,2	87	—	< 50	
—	4060	—	—	W 89	< 50	
—	3890	—	—	—	< 50	
473	3780	− 10,5	94	—	—	− 0,1° psychr. Diff., Übersätt. — im A Str, dünner Eisnebel (⊙¹⁻²)
480	3670	− 10,0	91	W 106	—	
—	3450	—	—	WSW	< 50	wolkenfrei, über Dunstgrenze, ⊙¹⁻², Isothermie
524	2980	− 8,1	78	—	—	
—	2550	—	—	WSW 57	140	⊙¹.
578	2220	− 4,5	5	—	—	
—	1900	—	—	—	70	
645	1350	− 1,4	41	—	—	
—	1200	—	—	—	< 30	
755	70	5,4	31	WSW 12	(6400)	⊙¹. (8 km südl. Plock, russ. Polen: Kernzählungen am folg. Tage bei ähnl. Wetterlage) — Dunstschicht

Fahrt 2. *R* und *K* gegenläufig in zwei Inversionen von 480 bis 575 m und von 1120 bis 1860 m. Inversion mit *K*-Maximum in mittlerem Teil von 480 bis 1120 m. Dunstgrenze der Bodendunstschicht in 480 (später 590) m mit scharfem *K*-Minimum dicht darüber, in Inversion bei kleinem *R*. Unterer



Fahrt 1. Fig. 8.

Inversionsteil in der Dunstschicht bis 480 m hat stärkere Temperaturzunahme nach oben als oberer Inversionsteil über der Dunstgrenze. Hebung der Dunstgrenze durch Erwärmung während $4^1/_2$ Stunden über Mittag von 480 auf 590 m. Sichtweite aus 575 m mehr als 70 km.

Fahrt 3. *R* und *K* gegenläufig in Isothermie von 1100 bis 1275 m. In Bodendunstschicht *K*-Zunahme mit der Höhe

Fahrt 2. (Fig. 4.)

14. Jan. 1912, 9ª 53 bis 3ᵖ 58. Beobachter W.

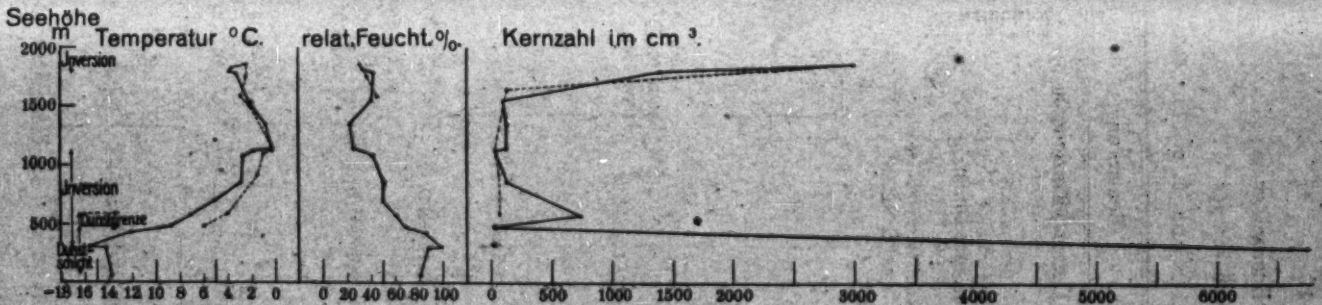
Wetterlage antizyklonal.

Literatur: A. Wigand, Beitr. z. Physik d. fr. Atm. 5. p. 178. 1913.

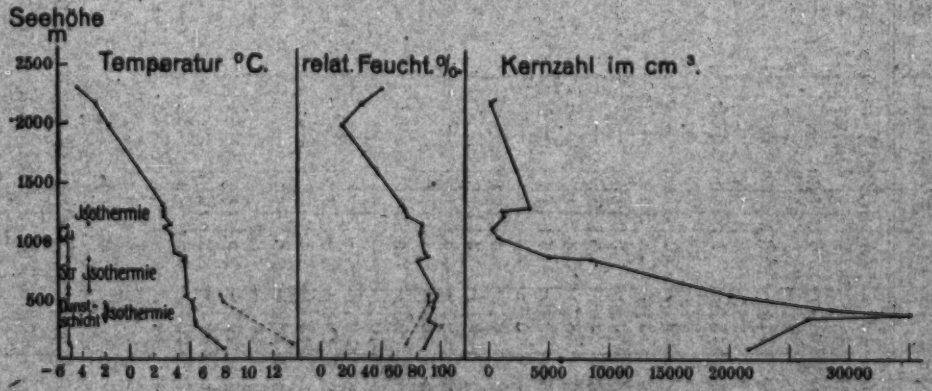
b	*h*	*t*	*R*	Wind	*K*	Bemerkungen	
770	60	−13,7	81	ESE	> 250 000	(Dessau.) Einzelne Cu, ⊙³	Dunstschicht
746	298	−14,2	88	ESE 41	6 600		
745	310	−15,6	99	—	—		
735	430	−12,1	86	ESE 42	—		
729	480	− 8,7	69	ESE	< 30	scharfe Dunstgrenze (11ª 0)	Cu in Auflösung, ⊙³, Inversion
720	575	− 7,1	61	SE 50	740	Sichtweite > 70 km (Brocken)	
708	700	− 5,0	50	—	—		
694	855	− 2,8	51	—	130		
675	1080	− 2,6	42	—	—		
671	1120	− 1,8	—	—	30		
670	1140	− 0,2	26	SE 49,5	130		
651	1350	− 0,8	28	—	130		
637	1550	− 2,2	41	—	100		
618	1780	− 3,2	42	—	—		
617	1795	− 3,8	40	SE 37	1 400		wolkenfrei, ⊙³, Inversion
615	1825	− 3,6	33	—	2 100		
612	1860	− 2,4	31	—	3 000	größte Höhe	
—	1750	− 2,4	37	SE 37	—		
—	1640	—	—	—	130		
—	1620	—	—	—	< 500		
634	1580	− 2,8	45	—	—		
640	1510	− 2,1	—	—	—		
671	1130	− 0,2	—	—	< 30		
674	1100	− 1,0	—	—	—		
689	920	− 1,5	—	SE 34	70	Inversion	
719	590	− 4,0	—	—	70		
730	480	− 6,0	—	SE 57	—		(3ᵖ 30) Dunstschicht
771	30	—	—	SE 44	—	(2 km östl. Bhf. Sagehorn b. Bremen)	

bei großem Temperaturgradienten (−1,1° für 100 m Anstieg) und langsamer *R*-Zunahme; in Bodendunstschicht Isothermie mit *K*-Maximum in mittlerem Teil von 345 bis 415 m. Vermindertes *K* beim Abstieg in 410 m wegen Auflockerung der Bodendunstschicht durch Erwärmung während des Tages und reinerer Landluft.

Fahrt 4. Kernhaltige Dunstschicht von 735 bis 2195 m zwischen zwei Str, unterhalb einer Inversion.



Fahrt 2. Fig. 4.



Fahrt 8. Fig. 5.

Fahrt 3. (Fig. 5.)

29. Mai 1912, 6^{h} 44 bis 1^{h} 9. Beobachter W.

Wetterlage zyklonal.

Literatur: A. Wigand, Beitr. z. Physik d. fr. Atm. 5. p. 178. 1913.

b	h	t	R	Wind	K	Bemerkungen
749	80	7,8	86	NW	21 500	(Bitterfeld.) Ni, schwacher Regen
739	195	6,5	—	NW 27	—	kein Regen mehr
731	285	5,5	96	—	—	
727,5	320	5,5	90	NW 31	—	
725,5	345	—	—	—	26 500	Dunstschicht
722,5	380	—	—	NW 30	35 000	$\odot^{0-2}$ Isothermie
719	415	—	—	—	28 500	
718	430	5,3	94	—	—	
713	485	5,2	94	—	—	
709	530	4,7	97	—	—	
708	540	4,8	97	NW 34	20 000	$\odot^{2-1}$ Str, z. T. durchbrochen
—	580	—	—	—	—	Isothermie
683	830	4,6	81	WNW	—	$\odot^{1}$
682	840	4,5	83	—	8 500	
680	865	4,6	90	WNW 43	5 000	
678	890	4,0	87	WSW	—	
676,5	905	3,8	87	—	—	
—	1030	—	—	—	700	Einzelne Cu
—	1055	—	—	—	< 1 000	
663,5	1070	3,4	83	—	—	
—	1100	—	—	—	125	
659	1120	2,9	84	—	—	
657	1145	3,4	84	—	—	$\odot^{1}$
652	1210	2,9	72	—	1 180	Isothermie
648	1255	2,8	70	—	975	
647	1275	2,9	69	—	3 875	
644	1310	2,8	68	—	—	
592	1990	− 1,7	18	WSW 51	—	$\odot^{1}$
578,5	2170	− 2,8	34	—	100	
578,5	2170	—	—	—	150	
—	2180	—	—	—	100	
—	2210	—	—	—	420	
568	2305	− 4,4	51	—	—	größte Höhe
—	410	—	—	—	10 000	
714	480	7,8	91	—	—	
709	540	7,6	90	—	—	Dunstschicht
746	120	13,6	71	WSW 45	—	(Arnsdorf, 4,5 km nördl. Polkwitz, Kr. Glogau)

Fahrt 4.

24.—25. Sept. 1912, 7h 44 (Halle a. S.) bis 11h 39 (20 km ostsüdöstlich Busendorf, Lothr.), Beobachter W.

Wetterlage antizyklonal.

Literatur: A. Wigand u. G. Lutze, Abh. d. Naturf. Ges. Halle, N. F. Nr. 2, 1913.

b	*h*	*t*	*R*	Wind	*K*	Bemerkungen
735	350	4,0	93	NE 24	—	Bodeninversion (morgens), z. T. mit
727	440	4,8	95	—	—	Bodennebel, Dunstschicht
716	570	3,3	98	NE	—	stellenweise Str
703	735	2,9	100	—	—	
671	1090	1,0	86	—	—	⊙², Dunstschicht (Höhe des
652	1325	− 0,2	78	—	6000	Bodens etwa 300 m)
637	1505	− 1,5	64	—	—	
584	2195	− 6,1	100	NE 20	—	stellenweise Str
574	2320	− 7,1	87	—	—	
548	2710	− 4,2	0	NE 36	—	⊙², Inversion
520	3110	− 5,8	7	NNE 35	—	
—	3250	—	—	—	—	größte Höhe

Fahrt 5. Wolkenfreie Dunstschicht mit *K*-Zunahme und wachsender Dunststärke nach oben von 680 bis 1120 m bei großem Temperaturgradienten (−0,9° für 100 m Anstieg) und langsamer *R*-Zunahme. In durchregneter Dunstschicht in 955 bis 1185 m wird *K* durch Auswaschen vermindert. In Str und Cu nicht alle Kerne verbraucht. Dunstgrenze in 280 m mit *K*-Verminderung dicht darüber, in Inversion bei nicht besonders hohem *R*; Dunstgrenze trennt Inversion (unten) von Isothermie (oben).

Fahrten 6 und 7. Bis 935 m Bodendunstschicht mit zwei Dunstgrenzen übereinander; zunächst bis 380 m durch Bodenerwärmung aufgezehrte Bodeninversion mit lokal schwankendem *K* infolge von aufsteigenden Luftströmen; darüber starke Inversion bis nahe unterhalb der Dunstgrenze in 580 m mit abnehmendem *R* und relativem *K*-Maximum dicht unter der Dunstgrenze; darüber schwächere Inversion bis 1605 m mit Dunstgrenze in 935 m bei relativ hohem *R*; darüber noch in mittlerem Teil der Inversion zwei Dunststreifen in 1250 bis 1310 m bei kleinem *R*; Temperaturzunahme nach oben in

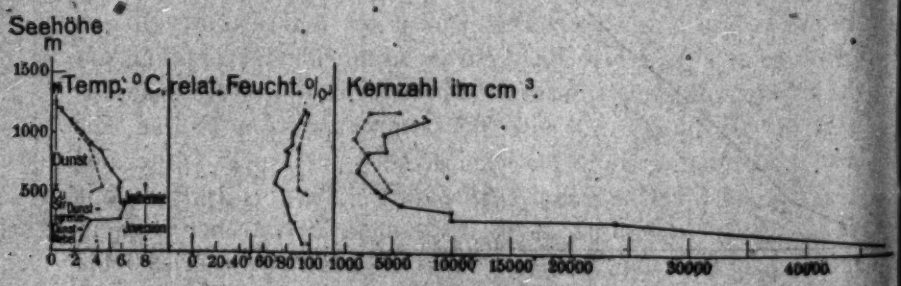
Fahrt 5. (Fig. 6.)

27. Okt. 1912, 7ᵃ 53 bis 1ᵖ 44. Beobachter W.

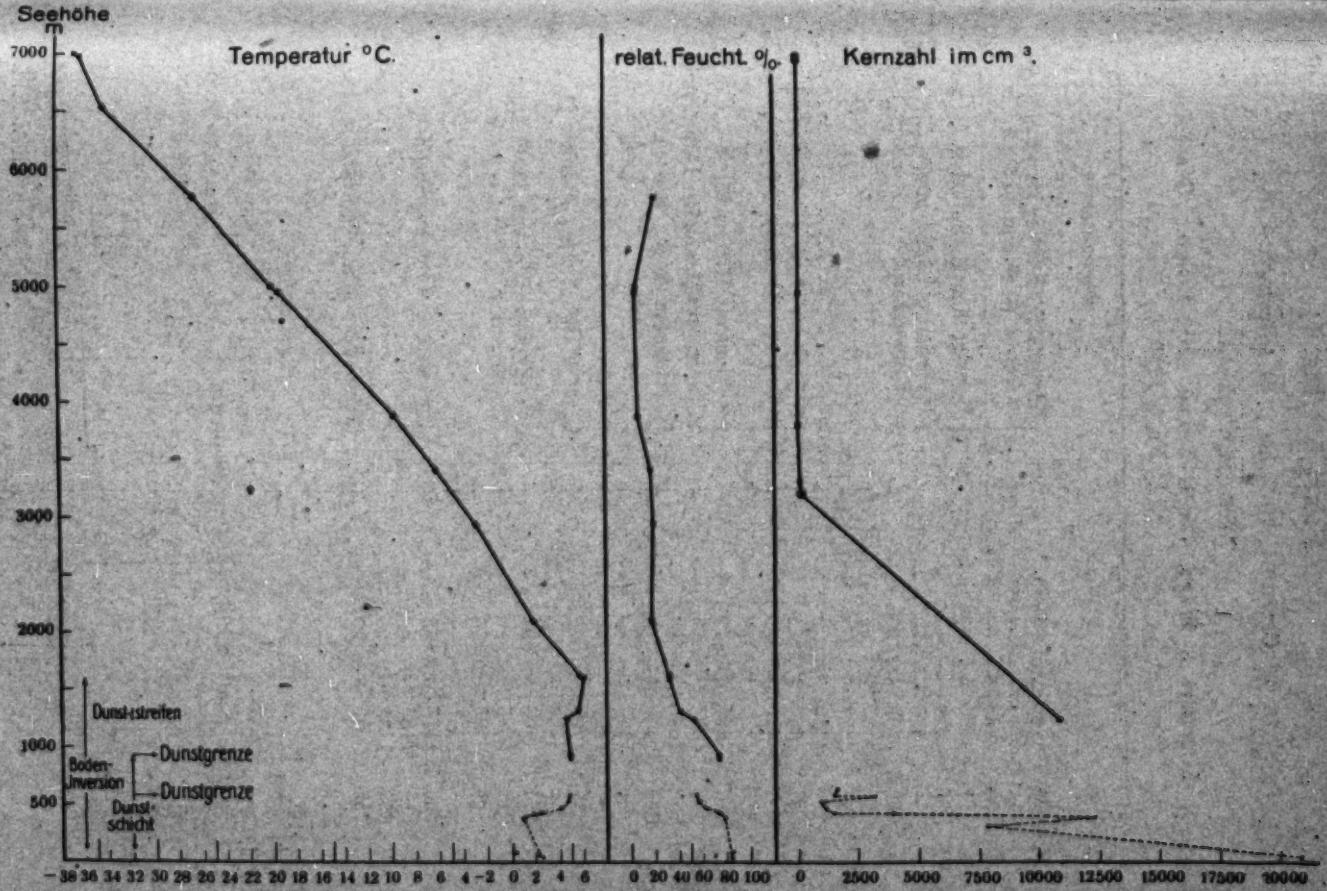
Wetterlage zyklonal.

Literatur: A. Wigand u. G. Lutze, Abh. d. Naturf. Ges. Halle, N. F. Nr. 2, 1918.

b	*h*	*t*	*R*	Wind	*K*	Bemerkungen
755	80	2,5	93	S	47 500	(Halle a. S.) Starker Dunst mit teilweiser Nebelbildung, Str
738	265	3,3	86	S 20	—	
737	280	5,9	84	S 34	23 750	Dunstgrenze m. Bildung v. Cu u. Str
736	290	—	—	—	10 000	
—	360	—	—	—	10 000	Inversion u. Isothermie, Dunstschicht; Bildung von Cu und Str
726,5	395	6,2	80	S 37	—	
725	415	5,9	80	S 40	5 600	
714	535	5,7	76	S 40	3 600	
710	580	5,9	70	—	—	
702	680	5,1	74	—	2 000	
697	730	4,8	80	—	—	
688	835	4,2	82	—	2 900	
687	850	4,1	79	—	4 400	wolkenfreie Dunstschicht mit nach oben zunehmender Dunststärke, zuweilen Regen und Schnee
682	905	3,4	85	—	—	
674	1000	2,6	85	—	4 200	
666	1100	1,6	92	—	—	
—	1120	—	—	—	8 000	
—	1160	—	—	—	7 600	
657,5	1200	0,6	96	—	—	größte Höhe, dicht darüber Ni
—	485	—	—	S 35	4 000	
717	500	3,4	97	—	—	im oberen Teil der Inversion, Str
714	540	4,3	90	—	4 800	Str-Grenze
684	885	3,2	90	—	—	
—	955	—	—	—	1 750	
660	1175	0,9	98	—	3 000	in wolkenfreier Dunstschicht
—	1185	—	—	—	5 600	
658	1195	0,9	96	—	—	
755	80	3,9	99	S 39	—	(7 km südl. Plau, Mecklbg.) Regen



Fahrt 5. Fig. 6.



Fahrten 6 u. 7, Fig. 7.

diesen Dunststreifen stärker als darüber. Oberhalb 4940 m bis 7005 m ist K unmeßbar klein. Sichtweite aus 2945 m mehr als 130 km.

Fahrten 6 und 7. (Fig. 7.)

5. Jan. 1913. Fahrt 6 (Hochfahrt): 9^{a} 46 bis 2^{p} 50. Beobachter W.
Fahrt 7 (Tieffahrt): 10^{a} 0 bis 3^{p} 0. Beobachter Jenrich.
Wetterlage antizyklonal.

Literatur: A. Wigand, Meteorol. Ztschr. 1913. p. 249; G. Lutze u. E. Everling, Abh. d. Naturf. Ges. Halle, N. F. Nr. 8. 1914.

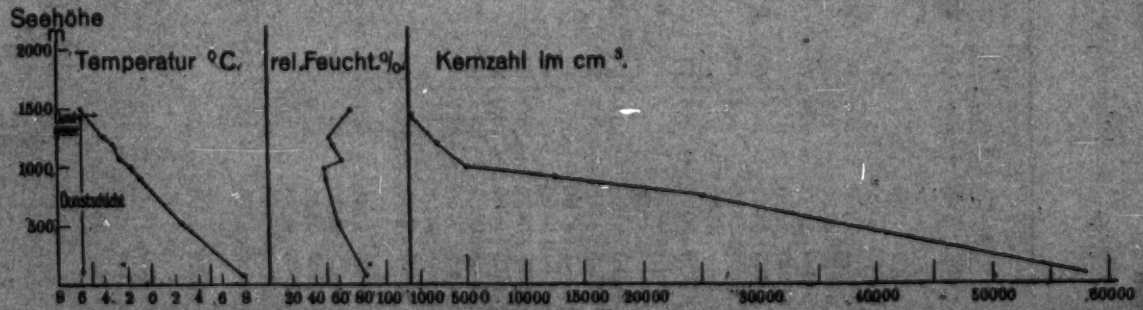
b	h	t	R	Wind	K	Bemerkungen
762	80	0,3	84	S	150 000	(Bitterfeld.) Dunst, wolkenfr., $\odot^1$
689	895	4,9	73	S 32	—	Dunstschicht, $\odot^1$
686	935	4,8	78	SSW 29	—	Dunstgrenze
660	1250	4,5	52	—	10 850	$\odot^2$, 2 horizontale Dunststreifen
655	1310	5,6	40	—	—	
632	1605	6,1	31	SSE 26	—	
631	1625	5,7	31	—	—	
594	2100	1,8	17	S 40	—	
535	2945	− 2,9	19	—	—	Sichtweite > 130 km (Brocken)
—	3200	—	—	—	< 150	
—	3300	—	—	S 54	100	
505	3420	− 6,2	17	—	—	
—	3800	—	—	—	40	
476	3880	− 9,7	7	—	—	
413	4940	− 19,3	5	S 60	20	2,3° psychr. Diff.
410	4985	− 20,0	6	—	—	2,2° „ „
369	5765	− 26,4	22	—	—	1,1° „ „
331	6525	− 33,9	—	—	—	0,9° „ „
—	6950	—	—	—	< 33	
310	6980	− 35,9	—	—	—	0,9° „ „
309	7005	− 36,3	—	S 57	< 25	0,9° „ „ , größte Höhe Fahrt 6, wolkenfrei, Himmel weißblau, $\odot^2$
—	640	—	—	SSW 45	1 550	größte Höhe Fahrt 7, $\odot^2$
716	580	4,8	54	—	1 450	Dunstgrenze
—	570	—	—	—	3 140	
721	530	4,7	55	SSW 50	850	in Bodeninversion und Dunstschicht
—	500	—	—	—	970	
726	470	4,0	61	—	1 095	
729	430	2,4	78	SSW 48	1 425	
730	420	1,7	74	—	3 875	
734	380	0,9	78	S 55	12 260	
—	300	—	—	SSE 39	7 800	
764	50	2,2	70	SSW 40	10 000	(Fahrt 6: 15 km östl. Güstrow, Mecklbg.)
766	30	2,4	84	SSE 39	20 850	(Fahrt 7: 3 km nordöstl. Bhf. Neubrandenburg)

Bodeninvers.

Fahrt 8. (Fig. 8.)

15.—16. April 1913, 5h 58 bis 12h 04. Beobachter W. Wetterlage antizyklonal.
Literatur: G. Lutze u. E. Everling, Abh. d. Naturf. Ges. Halle, N. F. Nr. 3. 1914.

b	h	t	R	Wind	K	Bemerkungen	
757,5	85	7,8	84	NE (sehr schwach)	58 000	(Halle a. S.) Dunst, wolkenfrei, $\odot^2$	
718,5	530	2,6	60	—	—		
—	750	—	—	—	25 000		
684	910	+ 0,9	50	NE	12 500		Dunst-
676	1000	− 1,7	48	—	5 000	$\odot^1$ (am Horizont)	schicht
670,5	1070	− 2,6	68	ENE	—		
660	1200	− 3,2	56	ENE	2 500		
655	1260	− 3,9	53	W	—		
—	1450	—	—	—	< 165	Dunstgrenze	
635,5	1500	− 5,9	71	W	< 1 000		
—	2000	—	—	NW	—	größte Höhe	
749	180	− 2,4	86	S	—	(Fienstedt bei Halle a. S.)	



Fahrt 8. Fig. 8.

Fahrt 8. Grenze der Bodendunstschicht in 1450 m bei kleinem K ohne Maximum mit relativ hohem R und tiefer Temperatur.

Fahrt 9. (Fig. 9.)

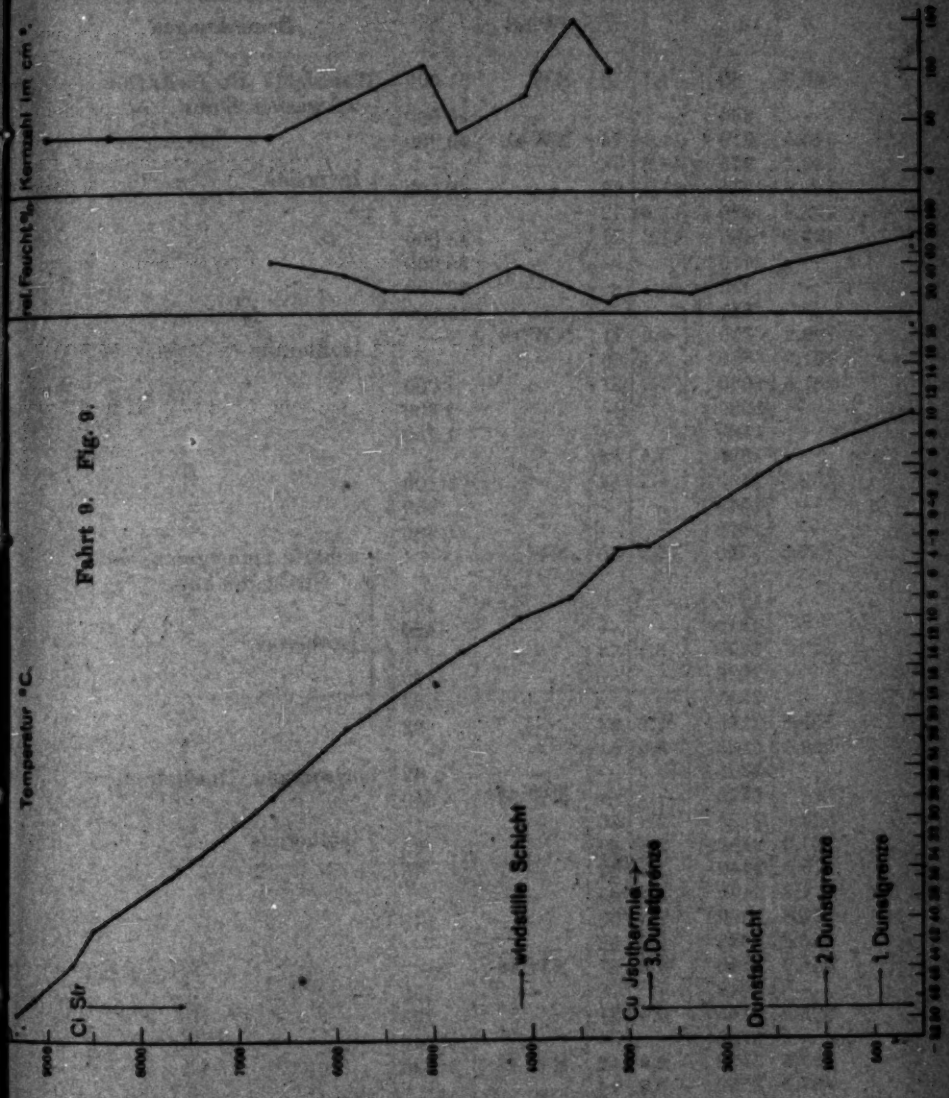
14. Mai 1913, 7ʰ 28 bis 4ᵖ 26. Beobachter Lutze.

Wetterlage antizyklonal.

Literatur: A. Wigand u. G. Lutze, Beitr. z. Physik d. fr. Atm. 6. p. 173. 1914.

b	*h*	*t*	*R*	Wind	*K*	Bemerkungen	
768,0	80	10,3	77	ESE	—	(Bitterfeld.) Dunst, Ci, CiStr	
725,0	450	—	—	—	—	1. Dunstgrenze	Dunstschicht
670,0	1000	—	—	—	—	2. Dunstgrenze	Dunstschicht
651,5	1360	5,6	49	ESE 6,5	—		Dunstschicht
576,0	2350	− 0,2	19	—	—		Dunstschicht
544,0	2800	− 3,0	22	E	—	3. Dunstgrenze, ⊙'	Dunstschicht, Isotherm.
539,0	2880	− 2,9	—	—	—		Isotherm.
523,5	3115	− 3,3	16	E 13,5	—		Isotherm.
518,5	3190	− 4,4	10	—	< 100		Cu-Bildung
—	3560	—	—	—	150		Cu-Bildung
492,5	3595	− 8,0	25	—	—		Cu-Bildung
—	3950	—	—	NE 3	100		Cu-Bildung
—	4050	—	—	—	75		Cu-Bildung
460,5	4120	− 10,0	46	Stille	—		Cu-Bildung
427,5	4710	− 13,4	21	W	—		Cu-Bildung
—	4760	—	—	—	38		Cu-Bildung
—	5100	—	—	—	105		Cu-Bildung
386,0	5490	− 18,5	22	—	—		Cu-Bildung
366,5	5895	− 20,9	37	—	—		Cu-Bildung
329,5	6665	− 27,8	50	W 22	< 33		Cu-Bildung
283,5	7740	− 36,0	—	—	—	+ 0,3° psychr. Diff.	im dünnen Ci Str, ⊙'
—	8300	—	—	—	< 33		im dünnen Ci Str, ⊙'
254,5	8495	− 40,9	—	—	—	− 0,3° psychr. Diff., Übersättigung	im dünnen Ci Str, ⊙'
247,0	8730	− 44,6	—	WSW 40	—	− 0,1° desgl.	im dünnen Ci Str, ⊙'
—	9000	—	—	—	< 33		im dünnen Ci Str, ⊙'
230,0	9165	− 48,0	—	—	—		im dünnen Ci Str, ⊙'
228,0	9245	− 48,7	—	—	—	− 0,2° desgl.	im dünnen Ci Str, ⊙'
222,0	9400	− 49,6	—	—	—	− 0,9° desgl.	im dünnen Ci Str, ⊙'
221,5	9425	—	—	NW 80	—	Größte Höhe. Himmel weißblau	im dünnen Ci Str, ⊙'
290,0	7605	− 35,0	—	—	—	− 0,4° psychr. Diff., Übersättigung	im dünnen Ci Str, ⊙'
286,0	7700	− 35,6	—	—	—	− 0,3° desgl.	im dünnen Ci Str, ⊙'
225,0	9290	− 50,8	—	—	—		im dünnen Ci Str, ⊙'
222,5	9390	− 51,4	—	—	—	− 0,4° psychr. Diff., Übersätt., tiefste Temp.	im dünnen Ci Str, ⊙'
—	80	18,9	66	E 25	—	(2 km südl. Saxdorf, Prov. Sachsen)	

Fahrt 9. Bodendunstschicht mit drei Dunstgrenzen übereinander; oberste Grenze in 2800 m in unterer Grenze einer Isothermie bei kleinem *R*; darüber kleines *K*. Oberhalb 5100



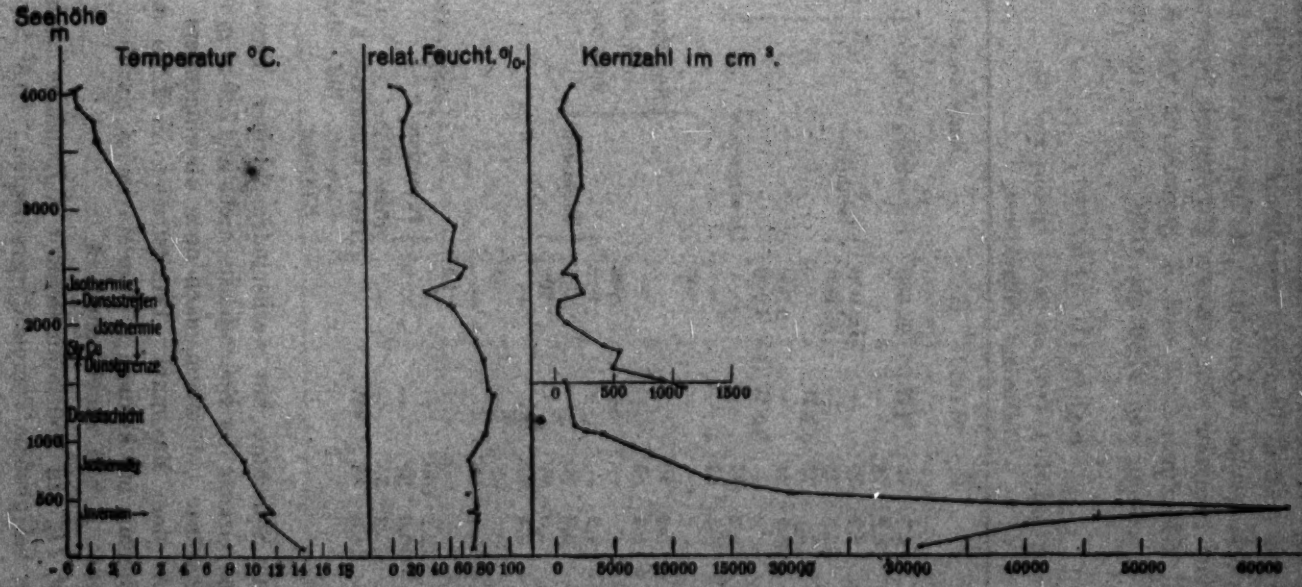
bis 9000 m ist *K* unmeßbar klein, z. T. im CiStr. Übersättigung in bezug auf Eis in kernfreiem, dünnem CiStr in 7605 bis 9400 m.

Fahrt 10. (Fig. 10.)

25. Mai 1913, 8^{h} 21 bis 4^{p} 56. Beobachter W. Wetterlage antizyklonal
Literatur: W. Kolhörster, A. Wigand u. K. Stoye, Abh. d. Naturf.-Ges. Halle, N. F. Nr. 4. 1914.

b	h	t	R	Wind	K	Bemerkungen
766,8	80	14,4	70	NW	31 000	(Bitterfeld.) Str in Auflös., schwacher Dunst, ⊙[1]
—	265	—	—	—	40 000	
745,5	315	11,4	73	NW 18	46 000	
739,7	375	10,8	74	—	—	Inversion
738,8	395	11,8	66	—	62 500	
735,8	420	11,6	72	—	—	⊙[2]
732,5	450	11,3	73	—	48 000	
—	450	—	—	—	89 000	
—	550	—	—	—	20 000	
—	685	—	—	—	13 000	
709,2	750	9,6	71	NW 18	—	Isothermie
701,0	840	9,4	66	—	—	
681,5	1060	7,7	81	—	4 000	
—	1085	—	—	—	2 600	
—	1130	—	—	—	1 750	
—	1395	5,5	88	—	—	
650,3	1445	4,7	84	—	1 100	
—	1515	—	—	—	900	
—	1620	—	—	—	480	
627,5	1720	3,4	80	NW 18	—	scharfe Dunstgrenze mit StrCu-Bildung, ⊙[3]
—	1770	—	—	—	550	
—	1810	—	—	—	420	
617,1	1870	3,5	74	—	—	Isothermie
—	2020	—	—	—	100	
—	2095	—	—	—	33	
595,3	2160	3,2	54	—	33	
593,0	2185	3,0	51	—	—	
—	2205	—	—	—	42	horizontaler Dunststreifen
—	2275	—	—	NW 32	240	
584,8	2295	2,8	80	—	—	Isothermie
577,0	2410	2,8	60	—	175	
575,0	2440	2,5	62	—	75	
571,0	2495	2,5	65	—	—	
566,8	2560	2,3	52	—	175	
562,0	2625	1,7	52	—	—	
546,0	2850	0,8	57	NW 46	—	
—	2940	—	—	—	150	
526,0	3165	− 0,5	21	—	225	
—	3190	—	—	—	240	
499,5	3595	− 2,9	12	NW 49	225	
487,0	3750	− 3,2	14	—	—	
—	3840	—	—	—	75	
480,5	3875	− 4,5	20	—	—	
—	3960	—	—	—	119	
473,8	4000	− 4,8	14	—	—	
471,5	4020	− 5,0	11	—	—	Inversion
469,8	4050	− 4,3	2	—	188	
—	4145	—	—	—	—	größte Höhe, ⊙[3]
715,0	550	18,2	65	—	—	(Kneschitz b. Schüttenhofen, Böhm.)

Dunstschicht



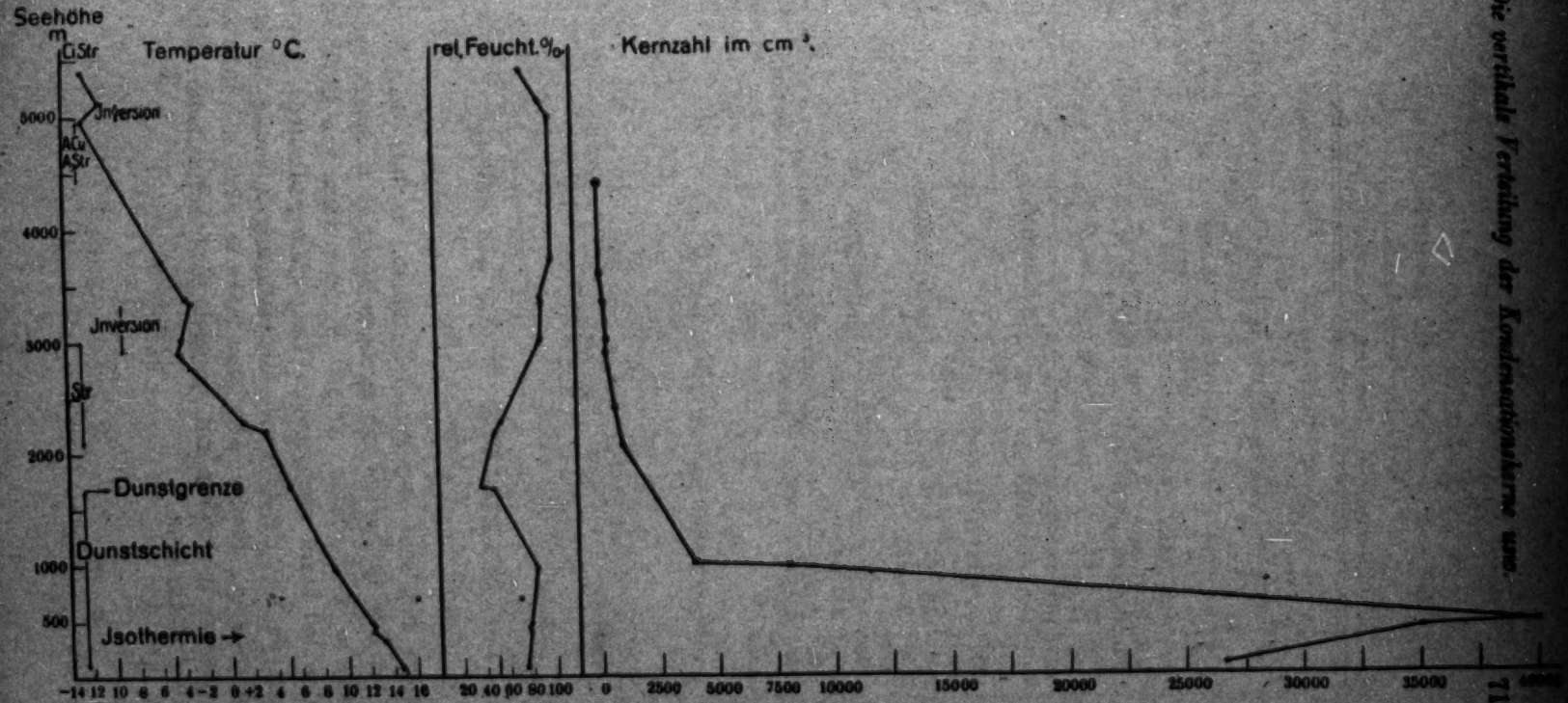
Fahrt 10. Fig. 10.

Fahrt 10. In Bodendunstschicht K-Zunahme nach oben bis 375 m bei großem Temperaturgradienten (— 1,2° für 100 m Anstieg) und langsamer R-Zunahme; darüber bei relativ kleinem R in starker Inversion von geringer Mächtigkeit (Sperrschicht) in 395 m K-Maximum. R und K gegenläufig von 315 bis 450 m in Inversion, von 2160 bis 3190 m und von 3595 bis 4050 m in Schichten mit wechselndem kleinen Temperaturgradienten. Grenze der Bodendunstschicht in 1720 m in unterer Isothermiegrenze bei hohem, nach oben abnehmendem R und kleinem K ohne Maximum. Dunststreifen in 2205 m unter einer Isothermie mit kleinem K ohne Maximum; darüber schnell abnehmendes R und zunehmendes K.

Fahrt 11. (Fig. 11.)

12. Juli 1913, 8ª 41 bis 2ᵖ 50. Beobachter W.
Wetterlage antizyklonal.

b	h	t	R	Wind	K	Bemerkungen
756	80	14,7	75	NW 30	26 650	(Bitterfeld.) ACu, $\odot^2$
734	330	13,2	78	—	—	
726	410	12,2	78	—	35 000	Isothermie; Dunstschicht
723	450	12,3	76	—	40 000	Isothermie; Dunstschicht
720	480	12,1	78	NNW	—	Dunstschicht
678	970	8,9	84	—	8 000	Dunstschicht $\odot^0$
—	1000	—	—	NNW 45	4 000	
620	1685	5,2	47	—	—	Dunstgrenze
619	1700	5,2	37	—	—	
592	2060	—	—	—	900	
585	2200	3,2	50	N	—	Str (Eiskristalle und Schneeflocken), $\odot^{0-1}$
578	2280	1,3	55	—	—	Str (Eiskristalle und Schneeflocken), $\odot^{0-1}$
—	2400	—	—	—	600	Str (Eiskristalle und Schneeflocken), $\odot^{0-1}$
533	2900	— 4,2	—	—	240	Inversion; Str (Eiskristalle und Schneeflocken), $\odot^{0-1}$
526	3020	— 3,9	90	—	275	Inversion; Str (Eiskristalle und Schneeflocken), $\odot^{0-1}$
505	3350	— 3,0	91	—	200	Inversion; Str (Eiskristalle und Schneeflocken), $\odot^{0-1}$
503	3380	— 3,4	90	—	—	Inversion; Str (Eiskristalle und Schneeflocken), $\odot^{0-1}$
—	3600	—	—	—	55	Inversion; Str (Eiskristalle und Schneeflocken), $\odot^{0-1}$
481	3720	— 5,4	100	—	—	Inversion; Str (Eiskristalle und Schneeflocken), $\odot^{0-1}$
—	4400	—	—	—	< 25	AStr, ACu, $\odot^1$
413	4970	— 12,2	100	—	—	Inversion; AStr, ACu, $\odot^1$
404	5120	— 10,6	91	—	—	AStr, ACu, $\odot^1$
394	5400	— 12,2	75	—	—	größte Höhe, $\odot^{1-2}$, CiStr
701	700	+ 16,0	69	NW	—	(Dorf Dreihacken, 6 km westsüdwestl. Bhf. Marienbad, Böhmen)

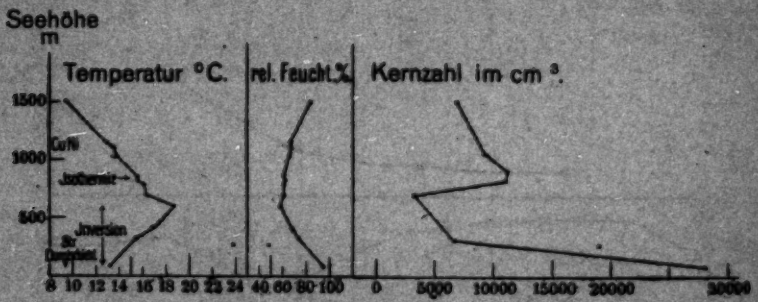


Fahrt 11. Fig. 1.

Fahrt 12. (Fig. 12.)

27. Juli 1913, 6^{h} 01 bis 12^{h} 45. Beobachter Jenrich.
Wetterlage antizyklonal.
Literatur: G. Jenrich, Diss. Halle, 1914.

b	h	t	R	Wind	K	Bemerkungen
760	80	13,2°	95	ENE 16	28 000	(Bitterfeld.) AStr in Auflös., Str-Cu, ⊙[0] — Dunstschicht
—	185	—	—	—	(84 000)	K lok. gestört d. Rauch
739	310	—	—	—	6 600	Inversion — mit Str-Bildung, ⊙[1]
738	320	15,4	74	—	—	
730	410	16,9	68	E 10	—	
712	600	18,8	58	—	—	
704	695	16,4	61	—	3 200	⊙[2]
696	785	16,2	61	—	—	
693	820	15,6	62	ENE 6	11 000	Isothermie, ⊙[2]
689	865	15,6	61	ENE 8,5	—	
—	900	—	—	—	11 200	
675	1030	13,8	66	ENE 12	—	
—	1050	—	—	—	9 200	
669	1100	13,6	67	ESE 12	—	Cu-Ni-Bildung
665	1150	12,9	67	—	—	
—	1490	—	—	—	6 800	
—	1690	—	—	—	—	größte Höhe, ⊙[3]
636	1500	9,5	84	—	—	
—	720	—	—	—	(44 000)	Kernzahl lokal gestört d. Rauch
742	265	23,8	48	NE 9	19 000	(6 km westl. von Querfurt)



Fahrt 12. Fig. 12.

Anstieg) und sehr geringer R-Zunahme, darüber bei relativ kleinem R in Isothermie von geringer Mächtigkeit (Sperrschicht) in 450 m K-Maximum. R und K gegenläufig von 2060 bis 4400 m bei stark wechselndem Temperaturgradienten. Kernfreiheit im AStr in 4400 m. Übersättigung in bezug auf Eis im kernfreien, dünnen AStr und ACu in 3720 bis 4970 m. Dunstgrenze in 1685 m mit geringem K ohne Maximum; dicht darüber R-Abnahme.

Fahrt 12. Bodendunstschicht anfangs als Bodeninversion bis 600 m, später infolge Bodenerwärmung als Schicht mit großem Temperaturgradienten und lokalen *K*-Schwankungen. Darüber *K*-Zunahme nach oben mit Maximum in flacher Isothermie in 820 bis 900 m (Sperrschicht) bei nahezu konstantem *R*. Von 900 bis 1490 m *R* und *K* gegenläufig. Lebhafte aufsteigende Luftbewegung, CuNi-Bildung.

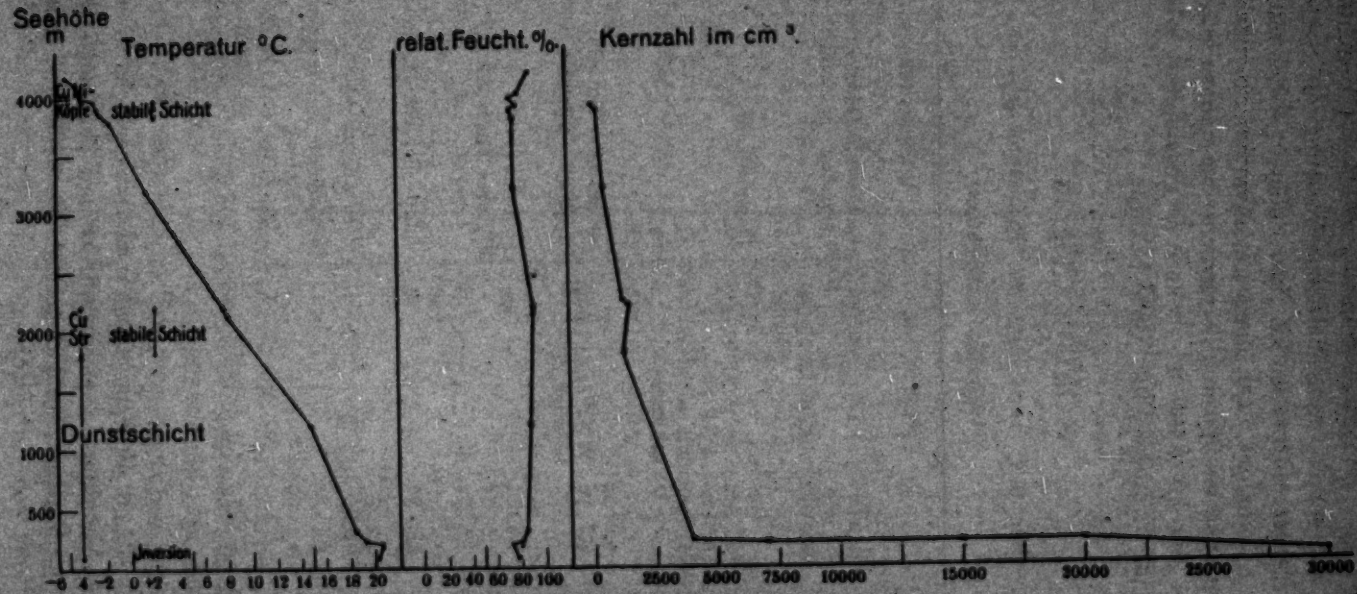
Fahrt 13. (Fig. 13.)

11.—12. Juli 1914, 11^{p} 56 bis 8^{a} 16. Beobachter Oberländer.

Wetterlage antizyklonal.

b	*h*	*t*	*R*	Wind	*K*	Bemerkungen	
760	80	20,2	77	E	30 000	(Bitterfeld.) Dünner Str, einzelne Cu, Dunst	Inversion
749	205	20,6	72	E 16	15 000		
—	205	—	—	—	20 000		
—	205	—	—	—	7 000		
747	230	19,2	81	—	4 000	Dunstschicht	
744	310	18,4	85	ENE 16	—		
666	1205	14,8	89	NE (sehr schwach)	—		
619	1805	—	—	Stille	1 250		
594	2145	8,0	92	„	—	stellenweise Str, Cu; stabile Schicht	
590	2200	7,7	92	WNW (s. schwach)	1 500		
587	2240	—	—	—	1 250		
523	3200	1,4	77	—	500		
486	3790	− 1,6	77	—	—	$\odot^{1-2}$ (am Horizont)	
481	3870	− 2,5	74	—	250		
—	3870	—	—	—	150		
479	3900	− 2,6	79	—	50	stabile Schicht	
—	3900	—	—	—	< 50		
475	3970	− 2,9	74	—	—		
473	4000	− 4,0	81	—	—		
466	4120	− 4,4	—	—	—	CuNi-Köpfe mit Kappenbildung, $\odot^{1-2}$	
462	4180	− 5,3	90	—	—	größte Höhe, $\odot^{2}$, Zenit wolkenfrei, weißblau	
461	4200	—	—	—	—		
750	180	20,6	80	NNE 13	—	(Bretleben am Kyffhäuser)	

Fahrt 13. In Bodeninversion und Dunstschicht bis 205 m zeitliche *K*-Abnahme in gleicher Höhe mit zunehmender Entfernung vom Rauchzentrum Bitterfeld. In 3900 m *K* unmeßbar klein in Höhe von CuNi-Köpfen.



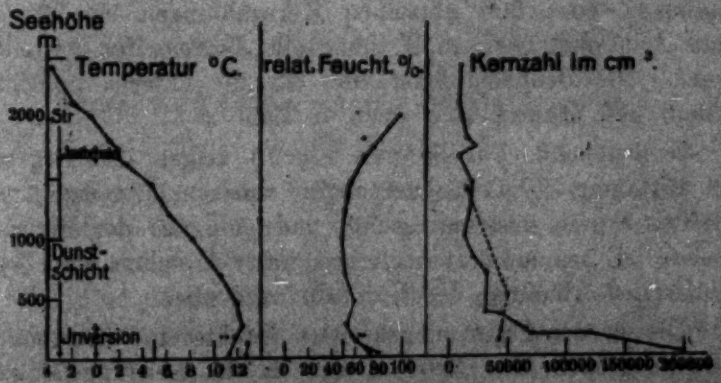
Fahrt 13. Fig. 13.

Fahrt 14. (Fig. 14.)

10. Mai 1918, 8^{h} 33 bis 2^{p} 55. Beobachter Kähler.

Wetterlage zyklonal.

b	*h*	*t*	*R*	Wind	*K*	Bemerkungen
757,5	30	11,3	73	SE 20	200 000	(Reinickendorf.) ACu, CiCu
—	100	—	—	„ 20	> 100 000	
—	180	11,8	57	„ 20	> 200 000	
—	180	—	—	„ 20	> 100 000	Inversion
—	180	11,2	67	„ 20	120 000	
—	180	10,7	64	„ 20	80 000	
—	180	11,0	57	„ 20	70 000	
741	215	—	—	„ 20	65 000	Dunst-
736	270	12,5	53	„ 28	125 000	schicht
729	350	—	—	„ 28	43 000	
728	360	12,2	—	„ 28	30 000	
719	465	12,0	59	„ 28	—	
700	690	10,6	51	„ 28	32 000	
689	820	—	—	„ 28	20 000	
674	995	8,2	48	„ 28	12 200	
657	1210	6,2	51	SSE 40	17 000	
638	1450	4,7	56	„ 40	19 000	
621	1670	1,9	68	„ 40	8 000	Isothermie
615	1750	1,9	75	„ 40	22 000	
610	1815	1,2	67	„ 40	15 000	Str
595	2015	− 0,4	98	„ 40	—	(Schnee)
587	2120	− 1,7	—	„ 40	8 000	
565	2425	− 3,7	—	„ 40	9 000	größte Höhe, ⊙°
—	1400	—	—	NE 32	15 000	
—	500	—	—	„ 32	50 000	Dunstschicht
747	130	12,9	61	„ 32	42 000	
755	30	12,8	80	„ 32	—	(Wismar)



Fahrt 14. Fig. 14.

Fahrt 14. In Bodeninversion und Dunstschicht K-Zunahme nach oben mit Maximum in 180 m bei kleinem R. Zeitliche K-Abnahme in 180 m mit zunehmender Entfernung vom Rauchzentrum Berlin. Beim Abstieg in Bodendunstschicht bei 130 m Verringerung von K durch reinere Seeluft infolge veränderter Windrichtung. In Str oberhalb 1670 m sind nicht alle Kerne zur Kondensation verbraucht, wobei R meist unter Sättigung bleibt. Relativ großes K in den oberen Schichten bei zyklonalem Wetter.

IV. Die Gesetzmäßigkeiten der vertikalen Kernverteilung und ihre Erklärung.

a) Mittlere vertikale Kernverteilung.

Es ist zu erwarten, daß *bei Hochdruckwetter* die Gesetzmäßigkeiten der vertikalen Kernverteilung einfacher sind als bei Tiefdruckwetter und besonders deutlich hervortreten, wegen der im allgemeinen ruhigen, absteigenden Luftbewegung, und weil sich im Hoch die Luftschichtung ungestörter als im Tief ausbilden kann.

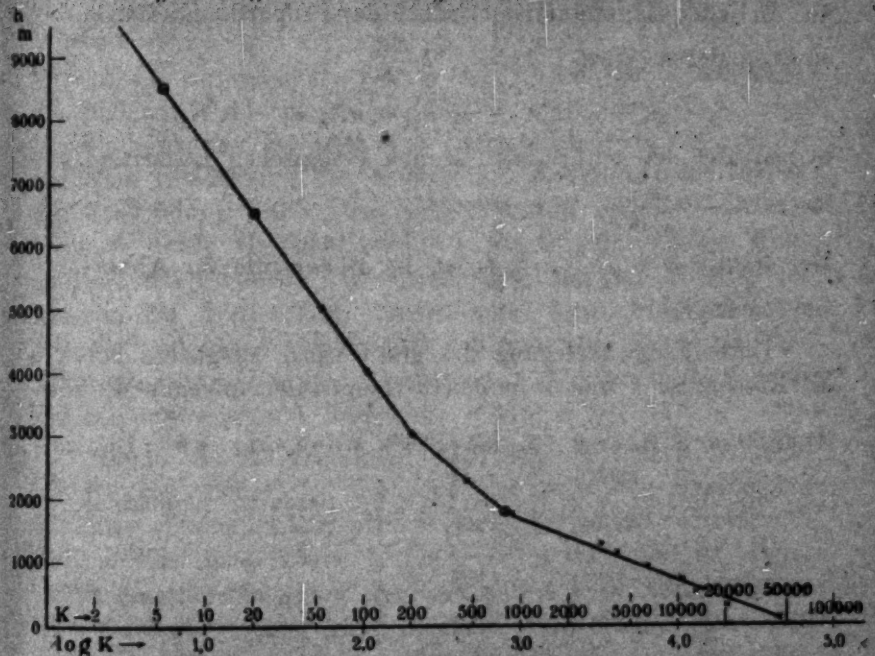
Von den 14 Freiballonfahrten fanden 10 bei Hochdruckwetter statt. Wenn wir versuchen, aus den Beobachtungen dieser 10 Fahrten erstmalig eine mittlere vertikale Kernverteilung abzuleiten, so kann sich dabei nur eine rohe Annäherung an die Wirklichkeit ergeben, da für zuverlässige Mittelbildung weit mehr Einzelwerte verfügbar sein müßten.

Für antizyklonales Wetter liegen 119 Versuchsreihen mit zusammen etwa 500 einzelnen Kernzählungen bis 9000 m Höhe vor, und zwar an 9, über alle Jahreszeiten verteilten Tagen. Die Beobachtungen sind für die unteren Schichten gehäuft und nehmen nach oben an Zahl ab.

Nachstehende Tabelle und Fig. 15 zeigen das Ergebnis der Mittelung. Die Beobachtungen wurden in geeignet abgeteilten Stufen zusammengefaßt und, wie aus der Figur zu ersehen ist, graphisch ausgeglichen, unter Annahme einer logarithmischen Abnahme der Kernzahl nach oben.

Die in der Figur eingekreisten Punkte sind extrapoliert. Für die Höhen über 5000 m ist, da die Leistungsfähigkeit des Kernzählers für so kleine Kernzahlen nicht mehr ausreicht

Höhenstufe	mittlere Höhe	Kernzahl im cm³
7500 bis 9500 m	8500 m	< 33 (Größenordnung 5)
5500 „ 7500 „	6500 „	< 30 („ 20)
4500 „ 5500 „	5000 „	54
3500 „ 4500 „	4000 „	107
2500 „ 3500 „	3000 „	201
2000 „ 2500 „	2250 „	450
1500 „ 2000 „	1750 „	878
1000 „ 1500 „	1250 „	3 190
800 „ 1000 „	900 „	6 490
600 „ 800 „	700 „	10 690
400 „ 600 „	500 „	13 040
200 „ 400 „	300 „	20 560
0 „ 200 „	100 „	44 310



Mittlere vertikale Kernverteilung bei Hochdruckwetter.

Fig. 15.

nur eine Schätzung der Größenordnung möglich, wobei die Extrapolation Werte ergibt, die mit den oberen Grenzwerten der Beobachtungen im Einklang sind.

Wenn in geringeren Höhen solche oberen Grenzwerte in den Beobachtungen vorlagen, wurde zum Zwecke der Mittelbildung die nächst kleinere Zehnerpotenz als wirkliche Kernzahl angenommen und verwertet; z. B. 100 an Stelle von < 150.

Es ergeben sich in der Kurve deutlich zwei Knicke, entsprechend *drei getrennten Hauptstufen* mit Kernzahlen von verschiedener Größenordnung und mit verschiedenartiger vertikaler Kernverteilung. In jeder höheren der drei Hauptstufen ist nicht nur die Kernzahl, sondern auch die Abnahme der Kernzahl nach oben geringer als in der tieferen Hauptstufe. In allen 3 Stufen ändert sich die Kernzahl mit der Höhe ähnlich wie die Luftdichte. Es gilt nämlich das Gesetz, daß die relative Abnahme der Kernzahl K proportional ist der Zunahme der Höhe h; oder K nimmt logarithmisch mit zunehmender Höhe h ab. In jeder Hauptstufe hat jedoch der Proportionalitätsfaktor einen anderen Wert. $dh = -k\frac{dK}{K}$,

$$h_2 - h_1 = k(\ln K_1 - \ln K_2) = \varkappa(\lg K_1 - \lg K_2).$$

ln bedeutet den natürlichen, lg den Briggischen Logarithmus. Es ist $k = \frac{\varkappa}{2{,}303}$.

Der Faktor $\varkappa = \frac{h_2 - h_1}{\lg K_1 - \lg K_2}$ ist die Höhenstufe für Abnahme von K auf $^1/_{10}$.

Unter Zugrundelegung des graphischen Ausgleichs haben die Konstanten k und $\varkappa$ in den 3 Hauptstufen folgende Werte:

Hauptstufe	Höhe h	Kernzahl K	k (log nat.)	$\varkappa$ (log Brigg.)
III	5000	54	1530	3520 m
	3000	200		
II			902	2080 „
	1750	800		
I			410	943 „
	100	45 000		

Die *allgemeine Abnahme der Kernzahl nach oben* hat folgende Ursachen:

1. Da die Kerne schwerer sind als die umgebende Luft, sinken sie, wenn auch langsam wegen der geringen Größe, und müssen daher unten zahlreicher sein als oben.

2. Die Kerne fallen in dichterer Luft langsamer als in dünnerer. Daher verzögert sich ihr Fall, je weiter sie nach unten kommen, so daß sich die unteren Schichten mit Kernen anreichern müssen.

3. Die meisten Kerne (Rauch, große Ionen) stammen vom Erdboden oder werden in den unteren Luftschichten erzeugt und nur durch aufsteigende Luftströme gehoben, wobei sie selten hoch hinauf gelangen. Die Zahl der in größerer Höhe erzeugten Kerne ist verhältnismäßig gering.

Die *drei Hauptstufen* der vertikalen Kernverteilung kommen dadurch zustande, daß die am Boden und in den unteren Schichten beginnende aufsteigende Luftbewegung verschieden hoch hinaufreicht, je nach ihrer Intensität und nach Maßgabe der jeweils vorhandenen Sperrschichten, die sie zu durchbrechen hat.

In der untersten Hauptstufe bis 1750 m, die in der Regel als Bodendunstschicht ausgebildet ist, spielt sich die häufige Vertikalbewegung der untersten Luftschichten ab, die aus der täglichen Erwärmung des Bodens ihre Energie nimmt und in der Str-Bildung nach oben zum Abschluß gelangt. In der mittleren Stufe bis 3000 m findet die weniger häufige, kräftigere aufsteigende Luftbewegung statt, die zur Bildung der höheren Cu führt. Die oberste Stufe über 3000 m erhält seltener aufsteigende Luft von den untersten Schichten her, nämlich nur dann, wenn die Bewegung so kräftig ist, daß sie zur Bildung von CuNi führt.

Hierzu ist zu erwähnen, daß nach den Beobachtungen von Süring[1]) über das Verhalten der neutralen Punkte der Himmelspolarisation kurz nach Sonnenuntergang auf 3 markante *Dunstgrenzen* in 1, 4 und 11 km Höhe zu schließen ist, deren Entstehung ebenfalls auf das verschieden hohe Hinaufreichen der Vertikalbewegung zurückgeführt wird. Beim Vergleich dieser Dunststufen mit den Hauptkernstufen muß man aber beachten, daß der Kerngehalt der Luft nicht notwendig mit der als „Dunst" bezeichneten *optischen Trübung* der Luft parallel geht. Denn zunächst hängt die optische Wirkung der Kerne von ihrer Größe und damit von der Luftfeuchtigkeit ab, was im folgenden Abschnitt (IV b) näher besprochen wird. Und sodann gibt es atmosphärische Trübungen, die auf

---

1) R. Süring, Erg. d. met. Beob. Potsdam i. J. 1910. p. X
W. J. Humphreys, Bull. Mt. Weather Obs. 4. 397. 1912.

anderen Elementen als den Kondensationskernen beruhen; hierüber Näheres im Abschnitte IV c.

Mit Beachtung dieser Unterscheidung zwischen optischer Trübung und Kernzahl wird es vielleicht möglich sein, die vorstehenden Ergebnisse für die mittlere vertikale Kernverteilung bei Hochdruckwetter zur Reduktion der Sonnenstrahlung und der Sternhelligkeit auf Zenith zu verwenden und für die Bestimmung des *Transmissions-* und *Extinktionskoeffizienten* nutzbar zu machen.

Mit der Abgrenzung der Hauptkernstufen stimmt überein die mittlere Höhenlage von häufigen, durch die vertikale Temperaturverteilung bedingten *Sperrschichten* und *Wolkenstufen*.

Die *Anzahl der Wolkenelemente* im cm^3 ist in den unteren Wolken von derselben Größenordnung wie die Kernzahl in wolkenfreier Luft derselben Höhe. A. Wegener[1]) berechnet aus dem Wassergehalt der Wolken für eine mittlere Tropfengröße vom Radius 10^{-3} cm in den unteren Wolken (bis etwa 3000 m) die Anzahl der Tropfen im cm^3 zu 200 bis 500, während auch die Kernzahl in diesen Höhen einige 100 im cm^3 beträgt. In der Luftschicht über dem Erdboden hat die Kernzahl dagegen Werte, die je nach der durch die Wetterlage und den Charakter des Orts bedingten Reinheit der Luft zwischen einigen Tausend und mehreren Hunderttausend schwanken. Die Zahl der Tröpfchen in dichtem Bodennebel scheint ebenfalls erheblich größer zu sein als im Str und Cu von 1000 bis 3000 m Höhe.

Für die mittlere (Alto-) und obere (Cirrus-)Wolkenetage gilt offenbar die gleiche Beziehung zwischen der Zahl der Wolkenelemente und der Kernzahl. Diese ist im Alto-Niveau (3000 bis 5000 m) 200 bis 50, für die Höhe der tieferen Ci (im Mittel 6500 m) von der Größenordnung 20 und für die Höhe der oberen Ci (im Mittel 8500 m) von der Größenordnung 5 im cm^3. Nach dem visuellen Eindruck der Wolkendichte zu urteilen, kann die Anzahl der Elemente der Ci gut 100 mal so klein sein wie bei den unteren Wolken. Wir beobachteten wiederholt bei Hochfahrten die geringe Dichtigkeit

1) A. Wegener, Thermodynamik der Atmosphäre, Leipzig 1911. p. 263.

der Ci-Wolken. Der Ci-Schleier, der den Ballon umgibt, ist so dünn, daß er, wenn nicht untere, dichtere Wolken vorhanden sind, die Landschaft deutlich erkennen läßt und die Sonne höchstens auf $\odot^1$ verhüllt.

Trotz der geringen, mit dem Kernzähler gemessenen Zahl von 20 bis 5 Kernen im cm^3 für die Höhe der Ci entsteht dort in der ausgeatmeten Luft sofort eine kräftige Kondensation zu dichtem, weißem, aus Tröpfchen bestehendem Dampf, dessen Tröpfchenzahl nach dem Vergleich mit tiefen Wolken und Nebel auf mindestens einige 100 im cm^3 geschätzt werden muß. Wir haben mehrfach, auch über 9000 m Höhe, auf das Aussehen der ausgeatmeten Luft geachtet, indem wir die Atmungsmaske kurze Zeit abnahmen. Diese Beobachtung scheint sich mit den Kernzählungen und der beobachteten Wolkendichte im Ci-Niveau nicht im Einklang zu befinden; sie erklärt sich jedoch sofort, wenn man bedenkt, daß die mit Wasserdampf gesättigte, warme Ausatmungsluft enorm übersättigt wird, wenn sie sich mit der kalten Außenluft von -30 bis -50^0 mischt („Dampfstrahlphänomen"). Bei einer so starken, schätzungsweise 500-fachen Übersättigung müssen nicht nur die gewöhnlichen, im Kernzähler und bei der normalen Wolkenbildung wirksamen Kerne, sondern auch die *„kleinen" Luftionen*, die auch in den großen Höhen zahlreich vorhanden sind, kondensierend wirken. Eine Kernwirkung dieser Ionen, deren Beweglichkeit bei Atmosphärendruck im Felde 1 Volt/cm von der Größenordnung 1 cm/sek. ist, findet nur dann statt, wenn die mit Wasserdampf gesättigte Luft auf mehr als das 1,25fache des Anfangsvolumens adiabatisch expandiert wird, und kommt für den Kernzähler nicht in Frage, da man hier die Expansion 1 : 1,20 nicht überschreitet. Auch in der Atmosphäre ist bei den gewöhnlichen Kondensationsvorgängen die Beteiligung dieser kleinen Ionen nicht anzunehmen, da es nicht wahrscheinlich ist, daß die dazu erforderlichen 4—5fachen Übersättigungen auftreten. Nur für die stürmischen Gleichgewichtsstörungen bei Gewittern nimmt die Wilson-Gerdiensche Hypothese auch die kleinen Ionen als Kondensationskerne in Anspruch.

Die Kernzählungen bei *Tiefdruckwetter* (Fahrten 1, 3, 5, 14) zeigen in zweierlei Hinsicht typische Abweichungen von

der mittleren vertikalen Kernverteilung bei Hochdruckwetter: Entweder ist infolge starker *Bildung von Wolken und Niederschlägen* die Atmosphäre verhältnismäßig *kernarm* (Fahrt 1), da die Kerne bei der Kondensation zu den Wolkenelementen verbraucht und durch Niederschläge ausgewaschen werden. Oder man trifft *in höheren Schichten*, auch trotz Wolkenbildung, *verhältnismäßig große Kernmengen* an (Fahrt 14), da die Kerne aus der Luftschicht am Boden bei Tiefdruckwetter durch die stärkere und aufsteigende Luftbewegung in größerer Menge und höher hinauf weggeführt werden als bei Hochdruckwetter. Daher ist auch allgemein die Kernzahl am Boden im Tief geringer als im Hoch. Wenn also nicht etwa durch Kondensation oder Niederschläge die überwiegende Menge der Kerne weggeschafft wird, so nimmt bei Tiefdruckwetter die Kernzahl nach oben langsamer ab als bei Hochdruckwetter, so daß die Zyklone in den höheren Schichten mehr, in der untersten Luftschicht weniger Kerne enthält als die Antizyklone.

Zur Vervollständigung seien die Kernzählungen einiger anderer Beobachter bei Freiballonfahrten erwähnt. Die Ergebnisse stehen, soweit eine planmäßige Verfolgung der Kernzahl in verschiedenen Luftschichten dabei gelungen ist, in Übereinstimmung mit den hier mitgeteilten Messungen. Es ist früher festgestellt worden, daß die Kernzahl im allgemeinen mit zunehmender Höhe, besonders über Wolken und Dunstgrenzen abnimmt.

Bei zyklonalem Wetter fand Lüdeling[1]) auf zwei Ballonfahrten, daß in wolkenfreier Luft bei 3500 m weniger als 400, bei 4700 und 5150 m weniger als 300 Kerne im cm^3 vorhanden waren, und daß die Kernzahl über einer Stadt oder einem größeren Bahnhof bei aufsteigendem Luftstrom lokal erhöht wurde.

In wolkenfreier Luft erhielt Linke[2]) eine Abnahme der Kernzahl von 100000 am Erdboden auf 400 im cm^3 in 5000 m Höhe. Bei einer anderen Fahrt wurden von Linke dicht

1) G. Lüdeling, Ill. aeronaut. Mitt. 7. p. 321. 1903.

2) F. Linke, Luftelektrische Messungen bei 12 Ballonfahrten. Berlin 1904; Abh. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-Phys. Kl. III, Nr. 5. 1904. p. 86.

über einer bis 2000 m Höhe reichenden Dunstschicht weniger als 100 Kerne im cm^3 gefunden.

Auf einer Ballonfahrt bei antizyklonalem Wetter stellte Wendt[1]) von 2100 bis 4200 m Höhe eine Abnahme der Kernzahl von 1700 bis 250 im cm^3 fest. Eine Abnahme der Kernzahl mit zunehmender Höhe geht auch aus den Messungen hervor, die Herr H. Rotzoll bei zwei Ballonfahrten ausführte, und deren Ergebnisse er mir mitgeteilt hat.

b) Vertikale Kernverteilung in einer einheitlichen Luftschicht.

Die wirkliche vertikale Kernverteilung im Einzelfalle weicht von der mittleren Verteilung oft erheblich ab, da die durch den vertikalen Verlauf von Temperatur und Feuchtigkeit bedingte *Schichtung* der Atmosphäre auch in der Kernzahl zum Ausdruck kommt.

Bei ausgeprägter Luftschichtung nimmt die Kernzahl keineswegs immer mit zunehmender Höhe ab, sondern häufig auch zu, so daß die Zustandskurve der Kernzahlen mehrere Maxima und Minima in verschiedenen Höhen aufweist. Kernreichere Schichten sind zuweilen über kernärmeren gelagert. Und innerhalb einer einheitlichen wolkenfreien Schicht, z. B. der Luftschicht unmittelbar über dem Erdboden oder auch einer abgetrennten höher gelegenen, befindet sich das Maximum der Kernzahl mitunter nicht an der unteren Grenze, sondern in einem oberen Teile der Schicht. Unter „einheitlicher" Schicht sei eine solche verstanden, in der sich Temperatur und Feuchtigkeit oder nur eine von beiden mit der Höhe so ändern, daß der Gradient konstant ist, z. B. Inversion, Isothermie, adiabatische Schicht.

Diese Kernverteilung von Schicht zu Schicht und innerhalb einer einheitlichen Schicht ist durch die wechselnde *Fallgeschwindigkeit der Kerne* zu erklären und wird durch die folgenden Faktoren bewirkt: 1. Luftfeuchtigkeit, 2. Bildung oder Auflösung von Wolken, 3. Luftdichte (Temperatur und Druck), 4. vertikale Luftbewegung.

---

1) Ergebnisse d. Arbeiten d. Kgl. Preuß. Aeronaut. Obs. Lindenberg 6. p. 284. 1911.

1. *Luftfeuchtigkeit.* Als wichtigster Faktor ist zunächst die Luftfeuchtigkeit zu behandeln, deren Beziehung zur Kernzahl so auffallend ist, daß man auf einen nahen ursächlichen Zusammenhang zwischen beiden schließen muß. Oberhalb der untersten Luftschicht, in der die Kernzahl gemäß der allgemeinen vertikalen Verteilung schnell nach oben abnimmt, sind *die Kurven der relativen Feuchtigkeit und der Kernzahl oft gegenläufig*, so daß großer Kernzahl geringe Feuchtigkeit in derselben Höhe entspricht und umgekehrt; Beispiele: Fahrt *1* in 1900 bis 3000 m; Fahrt *2* in 480 bis 575 m und in 1120 bis 1860 m; Fahrt *3* in 1100 bis 1275 m; Fahrt *10* in 315 bis 450 m, in 2160 bis 3190 m und in 3595 bis 4050 m; Fahrt *11* in 2060 bis 4400 m; Fahrt *12* in 900 bis 1490 m.

Vom Boden aus hat bereits Aitken[1]) bemerkt, daß für den gleichen Trübungsgrad der Luft bei großer Feuchtigkeit weniger Kerne vorhanden sind als bei geringerer.

Die Erklärung für diese Tatsachen ist in der *hygroskopischen Eigenschaft der Kerne* zu suchen. Manche Kernarten, und zwar gerade die verbreitetsten, nämlich die chemisch-hygroskopischen Tröpfchen (Verbrennungsprodukte und photochemisch sowie durch elektrische Entladungen erzeugte Kerne) besitzen die Fähigkeit, wenn die Luftfeuchtigkeit wächst, bereits aus ungesättigter Luft Wasserdampf anzuziehen, auf sich zu kondensieren und dadurch zu wachsen. Ähnlich verhalten sich auch die großen (Langevin-) Ionen, deren Kernwirkung in der Atmosphäre sehr in Betracht kommt.[2]) Nach Pollock[3]) vermindert sich die Beweglichkeit dieser Ionen sowie auch der Ionen einer kleineren Größenklasse (Zwischenionen) in ungesättigter Luft bei zunehmender Feuchtigkeit, so daß sich auf eine gesetzmäßige Beziehung zwischen Ionengröße und Feuchtigkeit schließen läßt.

---

1) J. Aitken, Transact. Roy. Soc. Edinburgh 37. III. p. 621. 1894; Met. Ztschr. 1894. p. 348.

2) A. Gockel, Luftelektr. Beobachtungen, Neue Denkschr. d. Schweiz. Naturf. Ges. 54. Abh. 1. p. 22—28. 1917.

3) J. A. Pollock, Le Radium 6. p. 129. 1909; Journ. and Proc. Roy. Soc. of N. S. Wales 43. p. 61 u. 198. 1909; Phil. Mag. 29. p. 514 u. 636. 1915. Vgl. hierzu P. Lenard u. C. Ramsauer, Heidelb. Ber. 1911, 16. Abh. p. 21—22.

Die beobachtete Gegenläufigkeit von Kernzahl und Feuchtigkeit in den Zustandskurven kann durch Hygroskopizität auf zweierlei Weise zustande kommen:

Entweder ist die *Kernzahl die Ursache*, und zwar in der Weise, daß der psychrometrisch oder mit dem Haarhygrometer gemessene Wasserdampfgehalt der Luft durch Kondensation auf den hygroskopischen Kernen herabgesetzt wird. Große Kernzahl sollte dann geringe Luftfeuchtigkeit bewirken und kleine Kernzahl den Wasserdampfgehalt der Luft nur wenig vermindern. Versuche zur Prüfung, bis zu welchem Grade diese mitunter für wesentlich gehaltene[1]), *austrocknende Wirkung der hygroskopischen Kerne* in Betracht kommt, liegen nicht vor und sind auch ganz aussichtslos, da der erwartete Effekt unmeßbar klein sein wird, wie folgende Überschlagsrechnung zeigt:

Nimmt man den Radius der hygroskopischen Tröpfchen im Mittel zu $r = 10^{-5}$ cm an, was weiter unten näher begründet wird, und setzt man die Kernzahl im cm^3 für 1000 m Höhe gleich 5000, so ist das gesamte Volumen der Kerne in 1 cm^3 Luft: $5000 \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot 10^{-15} = 2{,}1 \cdot 10^{-11}$ cm^3. Bestünden diese Tröpfchen ganz aus Wasser, so enthielten sie im m^3 Luft nur $2{,}1 \cdot 10^{-5}$ g. Da z. B. bei 50 Proz. relativer Feuchtigkeit und $+ 10^0$ C Lufttemperatur die im m^3 Luft enthaltene Wasserdampfmenge (absolute Feuchtigkeit) 4,7 g beträgt, wäre die in den flüssigen Kernen enthaltene Wassermenge nur 0,00045 Proz. der dampfförmigen für dasselbe Luftvolumen, kommt also nicht in Betracht, auch wenn man mehrfach größere Kernradien und Kernzahlen bei der Rechnung zugrunde legt. Selbst für einen sicher viel zu groß angenommenen Kernradius $r = 10^{-4}$ cm und eine hohe Kernzahl von 11000 im cm^3 würde bei der als Beispiel angenommenen relativen Feuchtigkeit und Temperatur die in den Kernen enthaltene flüssige Wassermenge erst 1 Proz. der dampfförmigen desselben Luftvolumens sein.

Die austrocknende Wirkung der hygroskopischen Kerne reicht also für die Erklärung der beobachteten Gegenläufigkeit von Kernzahl und Feuchtigkeit nicht aus.

---

1) R. Süring, Wiss. Luftfahrten, herausgeg. v. R. Aßmann und A. Berson, 3. p. 140. 1900; F. Linke, Aeronaut. Meteorologie, Frankfurt a. M. 1911, 2. p. 44.

Oder die Feuchtigkeit ist die Ursache. Dann hat man sich vorzustellen, daß die in feuchterer Luft durch Kondensation gewachsenen Kerne schneller fallen als zuvor und aus der betreffenden Schicht teilweise herausfallen, so daß eine feuchte Schicht cet. par. weniger Kerne enthält als eine trocknere. Umgekehrt, da die Kerngröße mit abnehmender Luftfeuchtigkeit durch Verdampfung abnimmt, wird die Fallgeschwindigkeit kleiner und die Schicht bleibt kernreicher als eine entsprechende feuchtere.

Zur exakten Prüfung dieser zweiten Möglichkeit reichen die Beobachtungen der Ballonfahrten zwar nicht aus. Es seien jedoch einige theoretische Überlegungen mitgeteilt, die für das Verständnis der Zusammenhänge von Bedeutung sein dürften.

Zunächst soll für chemisch-hygroskopische Kerne die *Beziehung der Kerngröße zur Feuchtigkeit* im Gleichgewicht zwischen Kondensation und Verdampfung untersucht werden. Ähnlich wie die Kapillarkraft der Oberflächenspannung kleiner Tropfen, jedoch ihr entgegengesetzt gerichtet, denken wir uns eine *„hygroskopische Kraft"* des Tropfens. Diese erniedrigt den Dampfdruck des Tropfens unter den seiner Krümmung entsprechenden Wert und strebt, den Tropfen durch Kondensation zu vergrößern. Im Gleichgewicht ist die hygroskopische Dampfdruckerniedrigung

$$H = e_s - e.$$

e_s ist der Sättigungsdruck, e der herrschende Dampfdruck in mm Hg. Der *Sättigungsunterdruck* $(e_s - e)$ des in der Luft enthaltenen Wasserdampfs strebt, den Tropfen durch Verdampfung zu verkleinern.

Die chemische Anziehungskraft, welche von dem im Tropfen gelösten hygroskopischen Agens (etwa SO_3) auf den umgebenden Wasserdampf ausgeübt wird, nehmen wir als proportional der Volumkonzentration des Agens im Tropfen, also umgekehrt proportional dem Tropfenvolumen an:

$$H = \frac{h}{4/3\,\pi r^3}.$$

h ist die hygroskopische Dampfdruckerniedrigung für einen Tropfen vom Volumen 1, eine jeweils durch die chemische Natur und die absolute, im Tropfen vorhandene Menge des hygroskopischen Agens bestimmte Konstante. Dann ist im Gleichgewicht:

$$(1) \qquad e_s - e = \frac{h}{4/3\,\pi\, r^3}\,.$$

Die Gleichung ergibt nahe unterhalb der Sättigung ($e_s = e$, $r = \infty$) Kondensation bis zu großen Tropfen, was mit der beobachteten sichtbaren Nebelbildung chemisch-hygroskopischer Kerne bereits nahe unterhalb der Sättigung übereinstimmt. Die Formel gilt zunächst für einen einzelnen Tropfen und gestattet, die Änderung der Tropfengröße bei Änderung der Luftfeuchtigkeit anzugeben. Sie kann aber auch auf die Gesamtheit einer größeren Anzahl von Tropfen einer Luftschicht angewandt werden, sofern man einen konstanten mittleren Wert von h für die Tropfenmenge als existierend annimmt. Hat man mehrere verschiedene, aber vergleichbar zusammengesetzte Tropfenmengen mit konstantem mittlerem h, so läßt sich das Verhältnis ihrer mittleren Tropfengrößen auf Grund der verschiedenen Luftfeuchtigkeiten nach Gleichung (1) angeben.

Der Vollständigkeit halber ist noch der Betrag abzuschätzen, um den die psychrometrisch oder mit dem Haarhygrometer gemessene, dampfförmige Luftfeuchtigkeit erniedrigt wird, wenn die hygroskopischen Kerne bei zunehmender Luftfeuchtigkeit flüssiges Wasser binden. Lassen wir z. B. bei + 10° C die relative Feuchtigkeit von 50 auf 80 Proz. wachsen, so ist das Verhältnis der Kernvolumina nach und vor dieser Zunahme gemäß Gleichung (1):

$$\frac{r_{80}^3}{r_{50}^3} = \frac{(e_s - e)_{50}}{(e_s - e)_{80}} = \frac{9{,}2 - 4{,}6}{9{,}2 - 7{,}4} = 2{,}6\,.$$

Wir haben weiter oben für 1000 m Höhe die Kernzahl zu 5000 im cm³ und den Kernradius zu $r = 10^{-5}$ cm angenommen und die in den Kernen enthaltene flüssige Wassermenge zu $2{,}1 \cdot 10^{-8}$ g im m³ Luft berechnet. Bei der vorausgesetzten Zunahme der relativen Feuchtigkeit von 50 auf 80 Proz. nimmt diese Flüssigkeitsmenge zu auf:

$$2{,}6 \cdot 2{,}1 \cdot 10^{-8} = 5{,}4 \cdot 10^{-8}\ \text{g im m}^3\ \text{Luft},$$

also um den Betrag: $3{,}3 \cdot 10^{-8}$ „ „ „ „ .

Da die gleichzeitige Zunahme des Wasserdampfgehalts 2,8 g/m³ beträgt, so wird diese Zunahme nur um 0,0012 Proz. durch Kondensation auf den hygroskopischen Kernen verringert. Dieser geringe Betrag ist vollständig zu vernachlässigen.

Zur Prüfung der Gleichung (1) können wir den von Aitken[1]) gefundenen und von anderen bestätigten[2]) *Zusammenhang zwischen Kernzahl, Feuchtigkeit und Sicht* am Boden benutzen. Bei gleichbleibender Luftfeuchtigkeit fand Aitken für das Produkt aus Kernzahl und Sichtweite eine gewisse Konstanz, allerdings mit erheblichen Schwankungen, die ihren Hauptgrund wohl darin haben, daß eine zuverlässige Bestimmung der Lufttrübung durch Schätzung der Sichtweite nicht möglich ist und der Einfluß der Beleuchtung durch die Sonne nicht hinreichend berücksichtigt wurde. Von der Feuchtigkeit soll die trübende Wirkung der Kerne nach Aitken in der Weise abhängen, daß für eine gegebene Kernzahl die Durchsichtigkeit der Luft nahezu, jedoch nicht ganz proportional ist der psychrometrischen Differenz. Zahlreiche Beobachtungen sind von Aitken zu folgenden Mittelwerten zusammengefaßt worden, indem die „Kernzahl für vollständige Trübung" durch Multiplikation der Sichtweite mit der Kernzahl im cm^3 gebildet wurde:

Psychrometrische Differenz	Kernzahl für vollständige Trübung
2 bis 4° F.	$1{,}25 \cdot 10^{10}$
4 „ 7° „	1,71
7 „ 10° „	2,26

Die relative Feuchtigkeit oder die Lufttemperatur ist dabei nicht angegeben.

Von einer auch nur angenäherten Proportionalität zwischen der psychrometrischen Differenz einerseits und der Sichtweite für gegebene Kernzahl (oder der Kernzahl für gegebene Sichtweite) andererseits, ist, wie man sieht, nicht die Rede. Die folgende Überlegung zeigt, daß eine solche einfache Beziehung auch nicht zu erwarten ist, und daß die Sicht in anderer Weise von der Kernzahl und Korngröße und damit von der Luftfeuchtigkeit abhängen wird.

Wir nehmen an, daß die Änderungen der Sicht hauptsächlich dadurch bewirkt werden, daß das beobachtete entfernte Ziel in verschiedenem Grade durch die Kondensationskerne

1) J. Aitken, l. c.

2) K. Kähler, Tätigkeitsbericht d. Kgl. Preuß. Meteorolog. Inst. 1911. p. 137; G. Jenrich, Diss. Halle 1914. p. 24.

abgedeckt wird, was wahrscheinlich bei bedecktem, dunstigem Wetter *ohne Sonnenschein* der Fall ist. Da bei Sonnenschein das Phänomen komplizierter ist, derart, daß man sogar zunehmende Sicht bei wachsender Kernzahl beobachten kann[1]), sei nur bedecktes Wetter in Betracht gezogen. Dann kann man den Betrag der Abdeckung A_l des Ziels durch die auf der Strecke l befindlichen Kerne proportional setzen dieser Strecke l, mal der Kernzahl K im cm³, mal der Kernprojektion πr^2, wenn r der Kernradius ist. Also wird:

$$A_l = \text{prop.}\, l K r^2. \tag{2}$$

$\frac{A_l}{l} = A$ ist die Abdeckung für die Einheit der Entfernung. Die Abdeckung ist das Verhältnis der abgedeckten zur freibleibenden Zielfläche und wird nach der Annahme gleichgesetzt dem optischen Trübungsgrad der Luft.

Die *Sicht* S sei definiert als der reziproke Wert des Trübungsgrades für die Einheit der Entfernung:

$$S = \frac{l}{A_l} = \frac{1}{A} = \text{prop.}\, \frac{1}{K \cdot r^2}. \tag{3}$$

Die Sicht S wird gemessen entweder mit dem *Sichtmesser*[2]) als diejenige Entfernung in Kilometern, auf der die jeweilige Lufttrübung den willkürlich vorbestimmten Trübungsgrad 1 des Sichtmessers hat; oder weniger genau als die dem so definierten S proportionale „Sichtweite" S'. (Vgl. Nachtrag 1 am Schluß.)

Setzen wir nun aus der für hygroskopische Kerne angenommenen Gleichgewichtsbeziehung (1) zwischen dem Kernradius r und der durch den Sättigungsunterdruck $(e_s - e)$ definierten Luftfeuchtigkeit den Ausdruck

$$r = \sqrt[3]{\frac{h}{4/3\,\pi\,(e_s - e)}}$$

in Formel (3) ein und ziehen sämtliche Konstanten zusammen, so wird:

$$S = c \cdot \frac{(e_s - e)^{2/3}}{K}. \tag{4}$$

---

1) J. Aitken, l. c. und Trans. Roy. Soc. Edinburgh 39. p. 15. 1900; Proc. Roy. Soc. Edinburgh 31. p. 478. 1911; 32. p. 188. 1912; G. Jenrich, Diss. Halle 1914. p. 24.

2) A. Wigand, Physik. Zeitschr. 20. p. 151. 1919.

Die Größe

$$c = \frac{KS}{(e_s - e)^{3/2}}$$

oder

$$c' = \frac{KS'}{(e_s - e)^{3/2}}$$

soll bei Variierung von Kernzahl, Sicht und Luftfeuchtigkeit konstant bleiben.

Setzt man die Mittelwerte der Aitkenschen Beobachtungen ein, indem man, da die Beobachtungen im Sommer in England stattfanden, eine mittlere Lufttemperatur von 20° C., entsprechend einem Sättigungsdruck $e_s = 17{,}4$ annimmt, so ergibt sich:

Psychrometrische Differenz	e	$KS' \cdot 10^{-10}$	$c' \cdot 10^{-9}$
1,1 bis 2,2° C	15,7 bis 14,1	1,25	8,8 bis 5,6
2,2 „ 3,9° „	14,1 „ 11,7	1,71	7,7 „ 5,4
3,9 „ 5,5° „	11,7 „ 9,6	2,26	7,1 „ 5,7

Abgesehen vom ersten Wert für c', der zu einer hohen relativen Feuchtigkeit von 90 Proz. gehört, ist die Konstanz durchaus befriedigend, wenn man der Art dieser Beobachtungen Rechnung trägt. Die Annahmen über die Zusammenhänge zwischen Luftfeuchtigkeit und Kerngröße nach Gleichung (1) und zwischen Sicht, Kernzahl und Feuchtigkeit nach Gleichung (4) scheinen sich demnach zu bestätigen. Genauere Messungen mit dem Sichtmesser sind im Gange, und ihr Ergebnis bleibt vor einer endgültigen Beurteilung der Ansätze abzuwarten.

Zur Aufstellung einer *Beziehung zwischen Größe und Fallgeschwindigkeit der Kerne* bedürfen wir einer Vorstellung über die *absolute Größe der Kerne*. Diese liegt erfahrungsgemäß unterhalb der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit. Aßmann[1]) schätzt den Durchmesser der Dunsttröpfchen auf Grund vergeblicher Versuche, den Verdampfungsrückstand von Nebeltropfen im Mikroskop zu sehen, auf kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ cm,

1) R. Aßmann, Meteorolog. Zeitschr. 2. p. 41. 1885.

A. Wegener[1]) auf kleiner als $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm. Da die aus Kernen bestehenden Dunstmassen die Farben trüber Medien zeigen, nämlich bläuliches zerstreutes und rötliches durchgelassenes Licht, so ist der Durchmesser der Kerne *höchstens von der Größenordnung der Wellenlänge des kurzwelligen sichtbaren Lichtes*, also $4 \cdot 10^{-5}$ cm, wahrscheinlich sogar nicht unerheblich kleiner. Die Sichtbarmachung der Kerne wird voraussichtlich im Ultramikroskop gelingen. (Vgl. Nachtrag 2 am Schluß.)

Nehmen wir $r = 4 \cdot 10^{-5}$ als höchsten vorkommenden Wert des Kernradius an, so kann die Fallgeschwindigkeit v aus dem Radius r nach der Stokes-Kirchhoffschen Formel[2]) berechnet werden:

$$v = \frac{2 r^2 g}{9 \mu},$$

worin μ den Koeffizienten der inneren Reibung, g die Schwerebeschleunigung bedeutet. Wir erhalten dann:

$$v = 2{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ cm/sek} = 0{,}12 \text{ cm/min},$$

also einen sehr kleinen Wert, der für die in Wirklichkeit jedenfalls viel kleineren Kernradien noch erheblich kleiner wird.

Für Kerne von der Größe $r = 4 \cdot 10^{-5}$ cm und eventuell größere ist die Fallgeschwindigkeit v proportional r^2, unabhängig vom Luftdruck und nur wenig abhängig von der Temperatur, indem sie, entsprechend der Änderung von μ mit der Temperatur, für 10° Erwärmung um etwa 8 Proz. abnimmt.

Wahrscheinlicher ist jedoch die Größenordnung $1 \cdot 10^{-5}$ cm für den größten Radius der Kerne. Bei solchen und noch kleineren Kernen, nämlich bei Tropfenradien unterhalb $4 \cdot 10^{-5}$ cm, muß an der Stokes-Kirchhoffschen Formel eine *Korrektion wegen der Gleitung* angebracht werden, da die innere Reibung der Luft nicht mehr allein für den Widerstand des fallenden Tropfens maßgebend ist, wenn der Radius mit der mittleren freien Weglänge der Luftmolekeln (Größenordnung 10^{-5} cm) vergleichbar ist. Verschiedene Ansätze für diese Gleitungs-

1) A. Wegener, Thermodynamik der Atmosphäre, Leipzig 1911. p. 251.

2) G. Kirchhoff, Mechanik, Leipzig 1876, 26. Vorlesung, p. 381; A. Wegener, l. c. p. 256.

korrektion[1]) auf Grund von Versuchen und gastheoretischen Betrachtungen ergeben für die Fallgeschwindigkeit äußerst kleiner Tröpfchen:

$$v = \text{prop.}\frac{r}{\varrho\sqrt{T}} = \text{prop.}\frac{r\sqrt{T}}{b} \text{ (Reinganum)},$$

wo ϱ die Luftdichte, T die absolute Temperatur und b den Luftdruck bedeutet.

Wenn auch dieser für extrem kleine Tröpfchen gültige Ansatz bei den Kondensationskernen der Atmosphäre wohl nicht streng anwendbar sein wird, so ist für die Kerne, da sie kleiner sind als für den Gültigkeitsbereich der Stokes-Kirchhoffschen Formel, doch zu erwarten, daß ihre Fallgeschwindigkeit v sich mit r langsamer ändern wird als proportional r^2 und vom Luftdruck und der Temperatur merklich abhängig sein wird.

Für den *Zusammenhang zwischen Kernzahl und Fallgeschwindigkeit*, wie sie sich aus der durch die Feuchtigkeit bedingten Kerngröße und mit Berücksichtigung von Luftdruck und Temperatur für übereinander liegende dünne Schichten ergibt, wurden auf Grund der vorstehenden Überlegungen einige Ansätze aufgestellt und an dem vorliegenden Beobachtungsmaterial der Ballonfahrten geprüft. Die Beobachtungen bei einfachen Fällen der Luftschichtung sind jedoch noch zu spärlich, um über die quantitative Formulierung der qualitativ festgestellten Beziehung zu entscheiden.

Die *Kapillarkraft der Oberflächenspannung*, die bei der Kondensation der hygroskopischen Kraft entgegenwirkt, kann für die chemisch-hygroskopischen Kerne von der angenommenen Größe $r = 1 \cdot 10^{-5}$ cm vernachlässigt werden, da Tropfen von diesem Krümmungsradius auf Grund ihrer Krümmung nach der Thomsonschen Formel mit nur 1 Proz. Übersättigung im Gleichgewicht sind[2]) und diese Kerne bereits weit unterhalb der Sättigung kondensierend wirken. Soweit in der Atmo-

1) M. Reinganum, Verh. d. d. Physik. Ges. 12. p. 1025. 1910; E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. London (A) 83. p. 357. 1910; M. Knudsen u. S. Weber, Ann. d. Phys. 36. p. 981. 1911; L. W. McKeehan, Phys. Ztschr. 12. p. 707. 1911.

2) A. Wegener, l. c. p. 71.

sphäre solche chemisch-hygroskopischen Kerne eine wesentliche Rolle bei der Nebelbildung spielen, wird die nach der Tropfenkrümmung zum Eintreten der Kondensation erforderliche Übersättigung nicht wesentlich wirksam.

2. *Bildung und Auflösung von Wolken* hat für den Kerngehalt und die vertikale Kernverteilung einer Schicht ausschlaggebende Bedeutung, auch noch längere Zeit nach dem Stattfinden des Wolkenprozesses, so daß man aus der vertikalen Kernverteilung mitunter auf die vorangegangenen Wolkenvorgänge einer Schicht schließen kann.

Die Kerne werden bei der *Wolkenbildung* zu Zentren der Wolkenelemente (Nebeltröpfchen oder Eiskristalle), so daß in der Wolkenluft mitunter keine freien Kerne übrigbleiben, besonders dann, wenn die Wolke in kräftiger Neubildung begriffen ist (Fahrt 1 für Ni, Str, AStr, CiStr; Fahrt 9 für CiStr; Fahrt 11 für AStr und ACu; Fahrt 13 für CuNi). Jedoch kommt es auch vor, daß in einer Wolke bei weitem nicht alle Kerne zur Kondensation verbraucht werden, wenn nämlich die vorhandene Feuchtigkeit nicht ausreicht (Fahrt 5 für Str und Cu; Fahrt 14 für Str über 1670 m).

Bei der *Wolkenauflösung* sind in der Wolkenluft freie Kerne als Rückstand von verdampften Wolkenelementen vorhanden und auch häufig nach dem Verschwinden der Wolke an ihrer Stelle als Dunst sichtbar[1]) (Fahrt 1 in 1900 bis 3000 m, Rückstand von aufgelöstem Str).

Die Fallgeschwindigkeit der bei der Wolkenbildung aus den Kernen entstandenen Wolkenelemente ist größer als die der Kerne selbst. Auf diese Weise werden die in den Wolkenelementen enthaltenen Kerne nach einer tieferen Schicht verschoben, wo sie entweder bei Auflösung der Wolke verbleiben; oder sie werden durch *Niederschläge* vollständig aus der Atmosphäre ausgefällt und auch durch Anlagerung an den fallenden Niederschlag ausgewaschen (Fahrt 1 beim Abstieg in 1200 m, vorher Ni). Niederschläge können ferner durch Mitreißen von kernarmer Luft aus größerer Höhe den Kerngehalt einer Luftschicht, etwa der Bodenluftschicht (nach Aitken) herabsetzen.

---

1) H. v. Ficker, Meteorol. Ztschr. 1906. p. 31 u. 180.

3. *Luftdichte (Temperatur und Druck).* Da der Radius der Kerne kleiner als $4 \cdot 10^{-5}$ cm ist, so muß man erwarten, daß gemäß der für die Gleitung korrigierten Stokes-Kirchhoffschen Formel die Fallgeschwindigkeit und damit auch die vertikale Verteilung der Kerne von der Luftdichte beeinflußt wird. Die Kerne werden bei Zunahme der Temperatur und Abnahme des Luftdrucks schneller fallen, wenn ihre Größe unverändert bleibt. Dieser Einfluß scheint jedoch im allgemeinen gegenüber dem der Luftfeuchtigkeit, Wolkenbildung und Wolkenauflösung gering zu sein, kann aber in stabilen Schichten (Inversionen, Isothermien) von größerer Mächtigkeit merklich werden und den Einfluß der Feuchtigkeit überkompensieren. In solchen Schichten nimmt die Temperatur mit zunehmender Höhe (also bei abnehmendem Luftdruck) zu oder bleibt konstant, während die relative Feuchtigkeit in der Regel abnimmt. Die geringe Luftdichte oben bewirkt alsdann trotz der geringeren Feuchtigkeit ein schnelleres Herausfallen der Kerne und damit eine kleinere Kernzahl als unten. *Die Kurve der Kernzahlen hat dann in einem mittleren Teile der Schicht ein Maximum.* Beispiele hierfür zeigen Fahrt 2 in 480 bis 1120 m, Fahrt 3 in 345 bis 415 m, Fahrt 6 und 7 in 580 bis 1605 m.

4. *Vertikale Luftbewegung.* Der *allgemeine* Charakter der vertikalen Luftbewegung im Hoch und Tief bewirkt für die mittlere Kernverteilung bis in größere Höhen hinauf den charakteristischen Unterschied, daß durch die vorwiegend absteigende Strömung der Antizyklone eine Anhäufung von Kernen in den untersten Schichten, durch die vorwiegend aufsteigende Bewegung der Zyklone dagegen eine relative Anreicherung der höheren Schichten mit Kernen eintritt (vgl. Abschnitt IVa).

Außerdem spielt die *besondere Vertikalbewegung einer Schicht* für den Verlauf der Kernzahl in dieser Schicht eine Rolle.

Eine *gleichmäßige Hebung oder Senkung* einer kernhaltigen Dunstschicht findet statt, wenn die Kerne steigen oder fallen infolge ihrer Erwärmung über die Temperatur der umgebenden Luft durch Absorption der Sonnenstrahlung tags oder Abkühlung unter die Luftemperatur durch Ausstrahlung nachts. Diese Erwärmung und Abkühlung der Kerne überträgt sich auf die Luftmasse, in die sie eingebettet sind, und bringt diese zu-

sammen mit den Kernen zum Steigen und Fallen.[1]) Durch die zunehmende Erwärmung im Laufe eines Tages kann eine kernhaltige Dunstschicht gelockert oder sogar nahezu aufgelöst werden; die obere Dunstgrenze hebt sich (z. B. bei Fahrt 2 von 480 auf 590 m) und mit ihr gelangen Kerne nach oben, während die Kernzahl unten abnimmt (z. B. bei Fahrt 3 in 410 m).

Auch die Vertikalbewegung, wie sie als Folge des Windsprunges an Schichtgrenzen besteht [z. B. als Ursache der Pepplerschen Inversionen[2])], hat trotz turbulenter Mikrostruktur einen gleichmäßigen Charakter und ist durch Mitführung von kernreicher oder kernarmer Luft nach oben oder unten mitbestimmend für die vertikale Kernverteilung solcher Schichten.

Andersartig wirkt eine durch ungleichmäßige Erwärmung angetriebene, *böige vertikale Luftbewegung* mit grob inhomogener Struktur in einer instabilen Luftschicht auf die vertikale Kernverteilung. Es ist meist die Bodenluftschicht, die mehr oder weniger hoch hinauf vom Spiel der lokal begrenzten, auf- und absteigenden Luftströme beherrscht wird, soweit ihre Stabilität dies zuläßt. Aber auch höher gelegene Schichten, unterhalb deren Ruhe besteht, zeigen mitunter infolge ihrer Instabilität solche Bewegungen.

Eine Folge hiervon bis zur Höhe von einigen hundert Metern über dem Boden sind *lokale Schwankungen der Kernzahl*, bedingt durch den Charakter des Geländes und seine jeweilige Kernproduktion.

Weiterhin erklärt sich auf diese Weise eine auffällige Erscheinung, nämlich die *Zunahme der Kernzahl vom Boden aus nach oben*, ohne daß diese Zunahme, wie in einer Inversion, durch gleichzeitige Abnahme der Feuchtigkeit begründet wäre. Beispiele hierfür zeigen die Fahrten 8, 10, 11. Auch in höher gelegenen Schichten kommen dieselben Verhältnisse vor (Fahrt 5

1) F. Linke, Aeronaut. Meteorologie, Frankfurt a. M. 1911, 2. p. 48; C. Dorno, Licht und Luft des Hochgebirges, Braunschweig 1911. p. 77; A. Gockel, Luftelektr. Beobacht., Neue Denkschr. d. Schweiz. Naturf. Ges. 54. Abh. 1. p. 24 u. 39. 1917.

2) W. Peppler, Arbeiten d. Kgl. Preuß. Aeronaut. Obs. Lindenberg 7. p. 248. 1912; 8. p. 255. 1913.

in 680 bis 1120 m; Fahrt 12 in 695 bis 900 m). In allen solchen Fällen ist die betreffende Luftschicht infolge ihres großen Temperaturgradienten instabil und setzt der vertikalen Luftbewegung keinen Widerstand entgegen. Die aufsteigenden erwärmten Luftmassen mit hoher Kernzahl, besonders Rauchsäulen, kommen dann an der oberen Grenze der Schicht in einer darüber liegenden Sperrschicht zum Halten und breiten sich pinienartig aus. In dieser Sperrschicht, die sich fast immer nachweisen läßt, erreicht die Kernzahl ihr Maximum.

c) Dunstschichten.

Als Dunstschicht bezeichnet man eine Luftschicht, wenn das Auge in ihr eine Trübung bemerkt, sei es durch Begrenzung der Fernsicht oder durch die eigentümliche, bläuliche, weißliche oder graue Färbung, die der Dunst der Luft erteilt. Der *Kerngehalt von Dunstschichten* ist häufig besonders groß, jedoch keineswegs immer. Denn es gibt Lufttrübungen, deren mechanische Elemente nicht Kondensationskerne sind, sondern gröberer oder feinerer *Staub*, der bei der Nebelbildung unwirksam bleibt.[1]) Auch kann durch optische Inhomogenität der Luft *(Schlierenbildung)* dunstartige Trübung entstehen.

Staubtrübung ohne Kernwirkung kommt besonders in den bodennahen Schichten, aber auch in allen Höhenlagen vor.[2]) Die anomale Trübung der Atmosphäre von 1912 brachte keine Erhöhung der Kernzahl mit sich.[3]) Die durch Wüstenstaub bei Scirocco stark getrübte Luft in Palästina ist nach Herrn Koppes Beobachtungen auffallend kernarm (vgl. Abschnitt IIa).

Besteht der Dunst dagegen vorwiegend aus Kernen, und zwar aus hygroskopischen Kernen, so kann eine *Parallelität von Kernzahl und Dunststärke* auftreten, jedoch nur bei konstanter Luftfeuchtigkeit. Ändert sich die Luftfeuchtigkeit bei konstanter Kernzahl, so ändert sich die Dunststärke mit der Feuchtigkeit gleichsinnig. Im Abschnitt IVb1 ist diese Beziehung näher untersucht worden.

---

1) Näheres hierüber im Abschnitt IIa.
2) J. v. Hann, Lehrb. d. Meteorologie, 3. Aufl., Leipzig 1915. p. 15.
3) A. Wigand, Meteorolog. Zeitschr. 1912. p. 533; 1913. p. 249.

Bei den hier behandelten Ballonfahrten ist einige Male eine deutliche Parallelität von Kernzahl und Dunststärke festgestellt worden (Fahrt 5 in 680 bis 1120 m; Fahrt 6 in 1250 bis 1310 m).

Mit der Tatsache mehrerer Kernzahlmaxima und Minima übereinander steht die Beobachtung im Einklang, daß häufig *mehrere, durch dunstfreie Zwischenräume getrennte Dunstschichten* (oder *Dunststreifen* von geringer Mächtigkeit) übereinander auftreten (Fahrten 5, 6, 10). Man kann dies auch vom Boden aus in den unteren Luftschichten nicht selten beobachten.[1]) In größerer Höhe konnte ich eine solche abgetrennte Dunstschicht über dunstfreier Luft in 4400 bis 5150 m gelegentlich einer Hochfahrt am 28. September 1912 feststellen.[2])

Zwischen Dunststärke und Luftfeuchtigkeit wird gleichfalls öfters im Ballon ein *paralleles Verhalten* beobachtet. Wenn der Dunst aus hygroskopischen Kernen besteht, so ist seine Dichte an der Basis von Cu und allgemein vor Entstehung von Wolken, wo die Feuchtigkeit hoch ist, besonders groß.[3]) In einer Dunstschicht scheint die Trübung meist nahe an ihrer oberen Grenze am stärksten zu sein, was entweder in hoher Feuchtigkeit oder großer Kernzahl begründet ist.

Zum genaueren Studium der Beziehungen zwischen Kernzahl, Dunststärke und Feuchtigkeit fehlte es bisher an einer brauchbaren Meßmethode für die Dunststärke (Sicht). Es ist zu hoffen, daß der *Sichtmesser*[3]) hierzu nützlich sein wird.

Die schon von anderen Beobachtern aufgeworfene, aber noch nicht gelöste Frage nach den *Bedingungen für die Ausbildung einer nach oben scharfen Grenze einer Dunstschicht*, läßt sich auf Grund der Beobachtungen bei den 14 Ballonfahrten nunmehr beantworten. A. Wegener[4]) hält es für nicht unwahrscheinlich, daß ein Sprung der relativen Feuchtigkeit an der Dunstgrenze die alleinige Ursache für die markante Änderung der Durchsichtigkeit der Luft sei, daß also nur die Korngröße und nicht die Kernzahl oberhalb und unterhalb der

1) H. v. Ficker, Meteorolog. Zeitschr. 1906. p. 31; A. Wigand, Beitr. z. Phys. d. freien Atm. 5. p. 189. 1913.

2) A. Wigand, Meteorolog. Zeitschr. 1912. p. 533.

3) A. Wigand, Physik. Zeitschr. 20. p. 151. 1919.

4) A. Wegener, l. c. p. 245—248.

Schichtgrenze erheblich verschieden ist. Nach Linke[1]) soll dagegen die Dunstgrenze, die mit der unteren Grenze einer Inversion zusammenfallend angenommen wird, eine besonders hohe Kernzahl besitzen, da die Fallgeschwindigkeit der Kerne in der wärmeren, oberen Schicht größer ist als in der kälteren in der Dunstgrenze.

Beide Anschauungen enthalten etwas Richtiges. Die Beobachtungen zeigen jedoch, daß die wirklichen Verhältnisse verwickelter sind.[2]) Bei den hier behandelten Ballonfahrten ist in 12 Fällen das Verhalten von Temperatur, Feuchtigkeit und Kernzahl beim vertikalen Durchfahren einer Dunstgrenze soweit beobachtet worden, daß man danach ungezwungen *zwei verschiedenartige Klassen von Dunstgrenzen* zu unterscheiden hat und ihre Entstehung erklären kann.

Eine scharfe Dunstgrenze tritt in einer bestimmten Höhe auf, entweder

1. bei *hoher*, über der Dunstgrenze schnell abnehmender *relativer Feuchtigkeit*, verbunden mit *kleiner Kernzahl* ohne Maximum in und ohne Abnahme über der Dunstgrenze, während zuweilen verhältnismäßig *tiefe Temperatur* in der Dunstgrenze herrscht; oder

2. bei *niedriger relativer Feuchtigkeit*, verbunden mit *großer*, über der Dunstgrenze schnell abnehmender *Kernzahl*, während häufig relativ *hohe Temperatur* in der Dunstgrenze herrscht.

Folgende Beispiele sind für die beiden Klassen von Dunstgrenzen anzuführen:

1. Klasse		2. Klasse	
Fahrt:	Höhe:	Fahrt:	Höhe:
1	2980 m	2	480 (590) m
6	935 „	5	280 „
8	1450 „	6	1310 „
9	2800 „	7	580 „
10	1720 „		
10	2205 „		
11	1685 „		

1) F. Linke, Aeronaut. Meteorologie, Frankfurt a. M. 1911. 2. p. 42.

2) Vgl. auch R. Süring, Wissenschaftliche Luftfahrten, herausgegeben von R. Aßmann und A. Berson, Braunschweig 1900, 2. p. 139.

Ausschlaggebend für die *Ausbildung der Dunstgrenze* ist, daß im ersten Falle die Feuchtigkeit, im zweiten Falle die Kernzahl in der betreffenden Höhe ein scharfes Maximum hat oder wenigstens nach oben schnell abnimmt.

Bei der *ersten Klasse* sind die Kerne zwar nicht besonders zahlreich, aber wegen der hohen Feuchtigkeit gerade in der Dunstgrenze sehr groß und wirken daher optisch als starker Dunst, während dicht darüber wegen der geringen Feuchtigkeit die Kerne klein sind und deshalb die Luft besonders rein erscheint. Die infolge der großen Feuchtigkeit großen Kerne haben in der Dunstgrenze eine große Fallgeschwindigkeit, wodurch die Kernzahl jedenfalls nicht hoch sein kann und über wie unter der Dunstgrenze nicht wesentlich verschieden ist. Häufig (jedoch nicht immer) ist in Verbindung mit dem Feuchtigkeitsmaximum ein *Temperaturminimum* vorhanden (untere Grenze einer Inversion oder Isothermie), das aber keinen direkten Einfluß auf Kernzahl und Dunststärke hat.

Bei der *zweiten Klasse* sind die Kerne in der Dunstgrenze wegen der geringen Feuchtigkeit zwar klein, haben sich dort aber infolge ihrer durch ihre Kleinheit bewirkten geringen Fallgeschwindigkeit stark angehäuft und wirken aus diesem Grunde als wesentlich stärkerer Dunst im Vergleich mit der kernarmen Luft dicht darüber. Die Ansammlung der Kerne in der Dunstgrenze und darunter hat ihre Ursache in der durch relativ hohe Temperatur bewirkten geringen Luftdichte über der Grenze; man findet die Dunstgrenzen dieser Art meist im oberen Teile einer Inversion oder Isothermie, im Zusammenhang mit der geringen Feuchtigkeit in gleicher Höhe.

Dunstgrenzen gelten aeronautisch als *Stabilitätszonen*. Sie sind es jedenfalls in den Fällen der zweiten Klasse, da sich hier die Grenze im Innern einer als Sperrschicht wirkenden Inversion oder Isothermie befindet, wodurch die Luft oberhalb wie unterhalb der Dunstgrenze stabil ist. Bei der ersten Klasse beginnt manchmal mit der Dunstgrenze nach oben zu eine stabile Schicht.

Die *vertikale Temperaturverteilung unter und über einer Dunstgrenze* braucht nicht notwendig als Ursache zur Ausbildung der Dunstgrenze beigetragen zu haben, sie kann umgekehrt auch *durch die Dunstschicht und ihre obere Begrenzung*

maßgebend beeinflußt sein, und zwar dadurch, daß sich eine Dunstschicht zur Sonnenstrahlung anders verhält als reine Luft. Diese Wirkung zeigt sich für die beiden Klassen von Dunstgrenzen in verschiedener Weise.

Bei Dunstgrenzen der ersten Klasse ist mitunter die Luftschicht über der Dunstgrenze relativ warm. Fahrt 1 in 2980 m, Fahrt 9 in 2800 m, Fahrt 10 in 1720 und 2205 m zeigen, daß über der Dunstgrenze jedesmal eine Isothermie liegt und unter der Grenze normale Temperaturabnahme nach oben herrscht. Zur Erklärung dieser Erscheinung kann man annehmen, daß die Dunstgrenze durch Reflexion der Sonnenstrahlung an den Dunstteilchen die Erwärmung der nächsten höher liegenden Luftschicht bewirkt hat, ähnlich wie auch die Erdoberfläche oder eine Wolkenoberfläche auf die darüberliegende Luftschicht erwärmend wirkt. Dadurch würde eine vorher bestehende normale Temperaturabnahme nach oben abgeschwächt und in eine Isothermie oder Inversion verwandelt werden. Die Dunstgrenze bewirkt alsdann eine Stabilisierung der über ihr liegenden Luftschicht.

Bei der zweiten Klasse von Dunstgrenzen ist die Luftschichtung unterhalb der Grenze stabiler als darüber. Fahrt 2 zeigt, daß der untere Teil der Inversion bis zur Dunstgrenze in 480 m eine stärkere Temperaturzunahme nach oben hat als der über der Grenze liegende Teil der Inversion. Bei Fahrt 5 liegt unter der Dunstgrenze in 280 m eine Inversion, darüber eine Isothermie. Bei Fahrt 6 ist die Temperaturzunahme nach oben unterhalb der Grenze des Dunststreifens in 1310 m größer als darüber; Fahrt 7 zeigt dasselbe für die Dunstgrenze in 580 m. Die Erklärung für diese Erscheinung ist darin zu finden, daß die Sonnenstrahlung in den oberen Teilen der Dunstschicht durch die zahlreichen Kerne stark absorbiert wird und eine Erwärmung der umgebenden Luft bewirkt. Eine Folge dieser Erwärmung ist dann auch das Steigen der Dunstgrenze (Fahrt 2 von 480 auf 590 m) und die Auflockerung der Dunstschicht (vgl. Abschnitt IVb 4).

V. Zusammenfassung.

1. Bei 14 Freiballonfahrten wurden Messungen der Kondensationskernzahl und der meteorologischen Elemente mit

besonderer Berücksichtigung der Luftschichtung bis 9000 m Höhe ausgeführt.

2. Die Gesetzmäßigkeiten für die Änderung der Kernzahl mit der Höhe werden aus den Beobachtungen abgeleitet und erklärt.

3. Die Berechnung der mittleren vertikalen Kernverteilung bei antizyklonalem Wetter ergibt drei Hauptstufen, innerhalb deren die Kernzahl logarithmisch mit zunehmender Höhe abnimmt. In jeder höheren der drei Hauptstufen nimmt die Kernzahl langsamer nach oben ab als in der tieferen.

4. Die zyklonale vertikale Kernverteilung weicht in bestimmter Weise von der antizyklonalen ab.

5. Die Unterschiede zwischen der vertikalen Kernverteilung im Einzelfalle und der mittleren werden durch die Luftschichtung bestimmt. Die Zustandskurve der Kernzahlen kann mehrere Maxima und Minima übereinander aufweisen.

6. In einer einheitlichen Luftschicht ändert sich die Kernzahl mit der Höhe nach Maßgabe der durch Luftfeuchtigkeit, Bewölkung, Luftdichte und vertikale Luftbewegung bedingten Fallgeschwindigkeit der Kerne; diese Zusammenhänge werden untersucht.

7. Eine Beziehung zwischen Luftfeuchtigkeit und Größe hygroskopischer Kerne wird aufgestellt und auf den Zusammenhang zwischen Luftfeuchtigkeit, Kernzahl und Sicht angewandt.

8. Die Eigenschaften kernhaltiger Dunstschichten werden behandelt und die Bedingungen für die Ausbildung einer scharfen Dunstgrenze geklärt.

Halle a. S., Physikalisches Institut der Universität,
im März 1919.

(Eingegangen 7. April 1919.)

Nachträge bei der Korrektur:

1. (Zu p. 729, Abschnitt IVb 1.) Für die Sichtweite in Wolken und bei Regenfall hat W. Trabert (Meteorol. Zeitschr. 1901. p. 518) einen ähnlichen Ansatz wie Gleichung (3), der durch Beobachtungen bestätigt ist, aufgestellt: „Die deutliche Sehweite in einer Wolke ist

direkt proportional dem Radius der Tröpfchen und verkehrt proportional der in der Volumseinheit des Mediums enthaltenen Masse der Tropfen." Setzt man die Tropfenmasse in 1 cm³ gleich $K \cdot 4/3 \pi r^3$, so wird die Trabertsche Beziehung identisch mit Gleichung (3).

2. (Zu p. 781, Abschnitt IVb 1.) Für ungeladene Nebelkerne, die durch ultraviolettes Licht in feuchter Luft gebildet werden, fand S. Sachs (Diss. Heidelberg 1910; Ann. d. Phys. **34**. p. 469. 1911) aus der zur Kondensation nötigen Übersättigung als größten Kernradius $r = 7 \cdot 10^{-7}$ cm; vgl. auch P. Lenard und C. Ramsauer, Heidelb. Ber. 1910, 31. Abh., p. 7. Diese Kerne sind anscheinend Molekelkomplexe des Gases ohne hygroskopisches Substrat und wirken unterhalb der Sättigung nicht sichtbar kondensierend. Für die großen (Langevin-) Ionen der Atmosphäre bestimmte J. A. Pollock (Phil. Mag. **29**. p. 514. 1915) aus der Beweglichkeit die Größenordnung des Ionenradius zu $2 \cdot 10^{-7}$ cm. Diese Ionen wachsen zwar mit zunehmender Luftfeuchtigkeit, kondensieren aber sichtbar erst bei Übersättigung. Die für chemisch-hygroskopische Kerne aufgestellte Gleichung (1) für die Beziehung zwischen Kerngröße und Feuchtigkeit ist daher auf diese Ionen nicht anwendbar. Die kondensierende Wirkung der Ionen ist als Oberflächenwirkung anzusehen, während bei den chemisch-hygroskopischen Kernen eine Aufnahme des kondensierten Wassers in der gesamten Kernmasse, die sich in dem Wasser löst, stattfindet.

2. *Experimenteller Nachweis der Schwereänderung, die ein auf normal geformter Erdoberfläche in östlicher oder westlicher Richtung bewegter Körper durch diese Bewegung erleidet;*

von Roland Eötvös.

§ 1. Einleitung.

Daß ein Körper bei seiner Bewegung nach Osten an Schwere abnehmen, bei einer Bewegung gegen Westen aber zunehmen müßte, ist ein unbezweifeltes Postulat der Galilei-Newtonschen Mechanik. Die Größe dieser Schwerebeschleunigungsänderung beträgt auf ein ruhendes Sonnensystem bezogen

$$\Delta g = -2\,\Omega \cos\varphi \frac{dy}{dt}, \tag{1}$$

wo Ω die Drehungsgeschwindigkeit der Erde bedeutet:

$$\Omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi}{86164} = 0{,}000073\,,$$

φ die geographische Breite und dy/dt die Geschwindigkeit, bezogen auf ein rechtwinkeliges Koordinatensystem, in welchem die Achsen X, Y, Z mit den Himmelsrichtungen Nord, Ost und lotrecht nach unten zusammenfallen.

Ein direkter Nachweis der Richtigkeit des an sich so klaren Postulats ward aber bis vor einem Vierteljahrhundert noch nicht erbracht. Einen solchen haben wir erst den tiefbegründeten Bestrebungen zu verdanken, welche zur Erkenntnis der Schwereverhältnisse auch auf hoher See führten. Und merkwürdigerweise war es ein begangener Fehler, der den richtigen Weg vorzeichnete. („Citius enim emergit veritas e falsitate, quam e confusione.“ Baco).

Prof. Heckers zwei denkwürdige Fahrten auf hoher See: die im Jahre 1901 auf dem Atlantischen Ozean, die zweite vom 23. März 1904 bis zum 8. April 1905 auf dem Indischen Ozean und dem Großen Ozean erregten das Interesse eines

jeden, sich mit Fragen über Schwere beschäftigenden Fachmannes. So auch meines. Bald bemerkte ich, daß bei Berechnung der Resultate der Einfluß der Schiffsbewegung, der sich bei der sonst erreichten Genauigkeit mit gewissen im voraus berechenbaren Werten hätte fühlbar machen müssen, diesen Voraussetzungen nicht entsprach. Zur Hebung aller Zweifel ward nun die neue Durchsicht und neue Berechnung auch des älteren Beobachtungsmaterials wünschenswert. Prof. Dr. Hecker aber, an den ich mich mit der Bitte wandte, eine solche Neuberechnung zu veranlassen, tat noch ein Übriges. Es gelang seiner allen Schwierigkeiten gewachsenen Rührigkeit, die damalige kais. russ. Regierung zur Ausrüstung einer neuen Expedition zu gewinnen, und im Mai des Jahres 1908 führte er neue Fahrten und neue Messungen auf dem Schwarzen Meere aus, teilweise dieselben Wege auf der Meeresoberfläche, aber in entgegengesetzten Richtungen befahrend. Die Differenzen der Fahrtgeschwindigkeiten gegen Ost und gegen West erreichten hier nahezu 45 km pro Stunde; nach Formel (1) waren demnach die Schwerebeschleunigungsdifferenzen annähernd

$$\Delta g = 0{,}707 \cdot 0{,}000146 \frac{4\,500\,000}{3\,600} = 0{,}129\,,$$

eine Veränderung, groß genug, um schon bei den am primitivsten ausgeführten Versuchen der weiter unten festgestellten Methoden erkannt werden zu können. So wurde dann aus den scheinbaren Widersprüchen, die Heckers Beobachtungen auf hoher See wachzurufen schienen, die erste tatsächliche Bestätigung der alten Theorie gewonnen.

§ 2. Möglichkeit, den Nachweis auch bei viel kleineren Geschwindigkeiten im Laboratorium zu erbringen. Die Resonanzmethode.

Ein Blick auf Gleichung (1) zeigt uns, daß bei der Bewegung nach Osten die Schwerebeschleunigungsabnahme pro 1 cm/sec. Geschwindigkeit und 1 g Masse unter dem 45. Breitengrade $\Delta g = -0{,}000103$, also 1 Zehntausendstel der Beschleunigungseinheit in C.G.S., also etwa ein Zehnmillionstel des Körpergewichtes beträgt. Somit ist z. B. vorauszusehen, daß ein wohlgenährter Mann von 100 kg Gewicht bei seinem behäbigen Spaziergange mit 1 m Geschwindigkeit pro Sekunde auf normal geformter Erdoberfläche um

$$2\frac{10\,000\,000}{10\,000} = 2000 \text{ C.G.S.},$$

d. i. um etwa 2 g Gewicht leichter ist, wenn er nach Osten fortschreitet, als wenn er dann gegen Westen zurückkehrt. Versuche aber, die eine Herstellung gleichmäßig gerader Bewegungen erheischen, sind kaum genau zu verwirklichen, und so nehmen wir auch in diesem Falle Zuflucht zur leichter und genauer herstellbaren Kreisbewegung.

Ein Körper etwa von der Form eines an den Enden belasteten Wagebalkens soll um eine dem Schwerpunkte nahe gelegte lotrechte Achse gedreht werden. Die Massen bewegen sich daher periodisch abwechselnd nach östlicher, dann nach westlicher Richtung und den so entstehenden Schwereänderungen entsprechend müssen periodische Schwingungen auftreten, die, durch Multiplikation stets heranwachsend, einen durch die Dämpfungskraft begrenzten maximalen Grenzwert erreichen. Es ist dies der Fall erzwungener Schwingungen, wie er sich bei der Resonanz ergibt, deren Theorie von Helmholtz in seiner theoretischen Physik so meisterhaft behandelt wird.

§ 3. Größe der durch Resonanz erzielbaren maximalen Ausschläge.

Wir werden uns nun im folgenden auf den Fall eines inbezug auf drei aufeinander normale Ebenen symmetrischen Körpers beschränken, der um eine horizontal gestreckte Achse frei (etwa auf Schneiden) schwingen kann. Es seien dann a, b, c die mit dem Körper festverbundenen Koordinatenachsen, b die Richtung dieser Drehungsachse, und in der Ruhelage sei $a\,b$ horizontal, c lotrecht positiv nach abwärts gerichtet.

Ferner seien X, Y, Z die Richtungskoordinaten im Weltraume, X nach Norden, Y nach Osten, Z lotrecht abwärts; ϱ_b und ϱ_c die Radien der Kreise oder deren Teile, welche ein Element dm des schwingenden Körpers um die Achse b bzw. c beschreibt, schließlich seien auch a, b, c die laufenden Koordinaten des Elementes dm in bezug auf die Achsen a, b, c.

Es mögen hier der Kürze wegen nur die aus der im einzelnen durchgeführten Theorie folgenden, *resultierenden Formeln* für kleine Schwingungen Platz finden. Der Schwereverlust dieses

Elementes dm des Schwingungskörpers ist dann laut Gleichung (1), da

$$y = \varrho_e \sin\left(\frac{2\pi}{T}t + \alpha\right),$$

wo α der Winkel ist, den ϱ_e mit a bildet:

$$dm\,dg = -2\,\Omega\cos\varphi\,\varrho_e\frac{d}{dt}\sin\left(\frac{2\pi}{T}t+\alpha\right)dm$$

$$= -2\,\Omega\cos\varphi\,\varrho_e\frac{2\pi}{T}\cos\left(\frac{2\pi}{T}t+\alpha\right)\cdot dm.$$

Das hinzutretende Drehungsmoment in der lotrechten Ebene ac wird, wenn a_0 die normale Entfernung der Kraft $dm \cdot dg$ von der b-Achse bedeutet:

$$f = a_0\,dm\,dg = -2\,\Omega\cos\varphi\frac{2\pi}{T}a_0\varrho_e\,dm\cos\left(\frac{2\pi}{T}t+\alpha\right).$$

Das Drehungsmoment der auf den ganzen Körper wirkenden Kräfte kann nach einigen geometrischen Transformationen für kleine Schwingungen näherungsweise geschrieben werden:

$$F = \left(-\frac{4\pi}{T}\Omega\cos\varphi\int a^2\,dm\right)\cos\frac{2\pi}{T}t;$$

setzen wir

$$A = -\frac{4\pi}{T}\Omega\cos\varphi\int a^2\,dm, \tag{2}$$

so ist

$$F = A\cos\frac{2\pi}{T}t. \tag{3}$$

Nun sagt die Theorie der Resonanz, daß wenn irgendeine Vorrichtung von der Schwingungsdauer T_0' und dem Trägheitsmomente K_b einem periodischen Impulse $= A\cos\frac{2\pi}{T}t$ unterworfen wird und sich dabei dem Isochronismus $T_0' = T$ nähert, dann die Amplitude sich einem maximalen Endwert nähert, der wird

$$A_{max} = \frac{A\,T_0'}{2\pi\,k\,K_b},$$

wo k die Dämpfungskonstante

$$k = \frac{4\log\vartheta}{T}$$

und ϑ das Verhältnis der Größe eines Ausschlages zur Größe des vorangehenden bedeutet. Dabei ist T_0' die doppelte Schwingungsdauer des Wagebalkens, wenn auf ihn außer der gewöhnlichen Erdschwere noch die Zentrifugalkraft wirken würde, die infolge der Rotation um die lotrechte Achse Z entsteht; hin-

gegen T diejenige doppelte Schwingungsdauer, die der *ungedrehte, gedämpfte Balken* besitzt.

Weiter ist dann abgesehen vom Vorzeichen:

$$A_{max} = \frac{T_0'}{2\pi k} \frac{4\pi}{T} \Omega \cos\varphi \frac{1}{K_0} \int a^2 dm. \tag{4}$$

Wir suchen den Wert

$$\Omega \cos\varphi = \frac{A_{max} k K_0}{2 \int a^2 dm} \tag{5}$$

und haben somit diesen auch durch eine gut definierbare Größe ausgedrückt.

Es stehen mir derzeit keine systematisch ausgeführten Beobachtungsresultate zur Verfügung, ich kann sie auch in krankem Zustande nicht so schnell ersetzen, doch will ich erwähnen, daß ich bei meinen Versuchen metallene Balken von ungefähr 20—30 Sekunden doppelter Schwingungsdauer benutzte, die dem zu erreichenden Zwecke Genüge leisteten.

§ 4. Wie kann der maximale Ausschlag erzwungener Schwingungen beobachtet und gemessen werden?

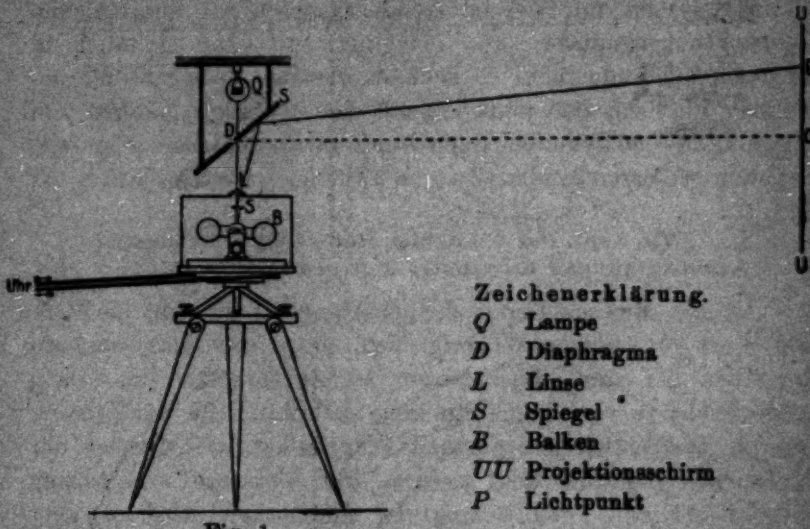
Ist die Maximalamplitude gehörig groß, erreicht sie z. B. den Wert von einigen Winkelgraden, so ist das Heranwachsen derselben bis zum erreichbaren Grenzwert schon mit freiem Auge leicht zu verfolgen. Sie kann auch mit Hilfe von Zeigern, wie an gewöhnlich gebrauchten Wagebalken, der Grenze der Meßbarkeit näher gerückt werden. Bei kleineren Ausschlägen jedoch und zur Verschärfung der Meßbarkeit wird es aber notwendig sein, auch die gebräuchlichen optischen Hilfsmittel der Winkelmessung zu verwenden. Die Erscheinung tritt dann in sehr gefälliger Form auf, die auch als Vorlesungsversuch gut verwertet werden kann.

Um Irrungen, denen wir hier unterworfen sein könnten, vorzubeugen, will ich hier besonders hervorheben, daß schon *die im Weltraume unveränderte Richtung* des um eine lotrechte Achse gedrehten Schwingungskörpers ein Beweis ihrer Schwingung ist; denn sie kann nur dann zu stande kommen, wenn sich die Kreisbewegung jedes Massenelementes mit einer entsprechenden periodischen Bewegung desselben zusammensetzt. Die durch das Drehen bewirkte Neigung des Schwingungskörpers dient dann als Maß der maximalen Amplitude.

Sehen wir uns nun die von mir gebrauchten Vorrichtungen in der Fig. 1 etwas näher an. Auf festem, Schwankungen nicht unterworfenem Unterbau wird ein dem des Theodolithen ähnliches, drehbares Gestell mit Hilfe von Stellschrauben so aufgestellt, daß seine Drehung genau um die Lotrichtung geschehe.

Die Drehung besorgt ein entsprechendes Uhrwerk.

Schwingungen des Balkens B werden dann auf folgende Art sichtbar und meßbar gemacht. Ein durch eine gut leuchtende Lampe (Q) erhelltes Diaphragma (D) wird möglichst genau in der Drehungsachse aufgestellt. Die von da ausgehenden



Zeichenerklärung.

Q	Lampe
D	Diaphragma
L	Linse
S	Spiegel
B	Balken
UU	Projektionsschirm
P	Lichtpunkt

Fig. 1.

Strahlen fallen dann durch die Linse (L) auf einen am Balken (B) befestigten Spiegel (S), werden von dort reflektiert und gehen noch einmal durch L, fallen auf die untere, versilberte Platte, werden von dort nochmals reflektiert und gelangen nach dem Punkte P des Schirmes.

Der Lichtpunkt P beschreibt dann folgende Bewegungen.

Im Falle einer ganz fehlerfreien Einstellung des reflektierenden Balkenspiegels, nämlich wenn in der Ruhelage des Balkens die Achse des Spiegels sowie auch der einfallende Lichtstrahl genau lotrecht sind, wird der Lichtpunkt P auf dem Schirme UU während *einer* Umdrehung des Balkens *zwei* gleiche, also zusammenfallende kreisförmige Schlingen be-

schreiben; Fig. 2 kann dies veranschaulichen. Während nämlich der Balken sich in dem Halbkreis I, II, III, IV, V bewegt, umkreist der Punkt *P* den ganzen Kreis 1, 2, 3, 4, 5.

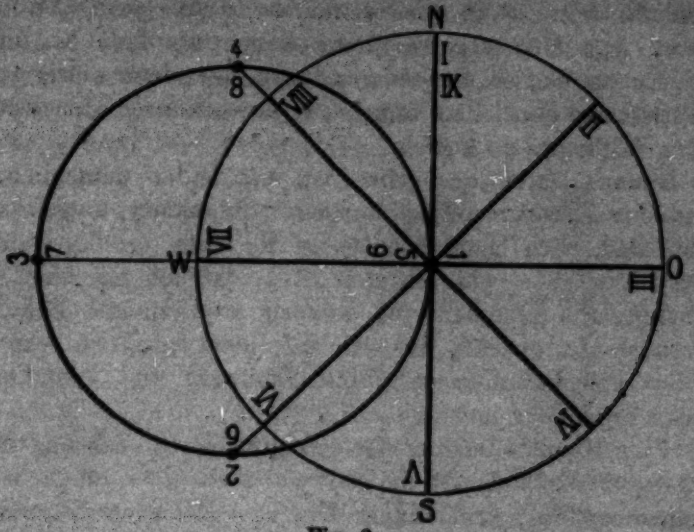


Fig. 2.

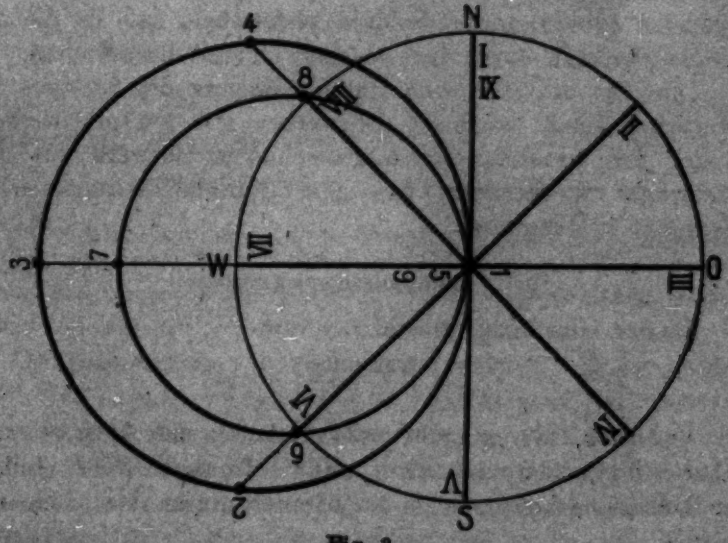


Fig. 3.

Diese vollkommene Einrichtung ist aber kaum zu erreichen und die Exzentrizität verrät sich dadurch, daß die

zwei während einer Umdrehung aufeinander folgenden Schlingen ungleich werden, also sich auch trennen müssen. Der Punkt P bewegt sich längs Kurven von der Form Fig. 3. Die Erscheinung tritt so in dieser zweiten Form noch deutlicher hervor. Das Maß der Amplitude haben wir dann bei fehlerloser Einstellung in den Dimensionen der einen einzigen, bei exzentrischem Einstellen dagegen in den mittleren Dimensionen beider Schlingen zu suchen.

Genaue Daten anzugeben ist mir leider unmöglich, da ich meine Arbeiten infolge schwerer Krankheit unterbrechen mußte und, noch heute bettlägerig, sie nicht voreilig ergänzen kann. Erwähnen will ich aber doch, daß ich mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von zwanzig und einigen Sekunden Schwingungen erzielte, die sich auf einem um etwa 5 m entfernten Projektionsschirm durch Schlingen von 1 m Durchmesser erkennbar machten.

Eine Hauptbedingung der erfolgreichen Ausführung dieser dargelegten Methode ist die Notwendigkeit einer möglichst erschütterungsfreien Aufstellung; denn Erschütterungen, besonders wenn sie periodischer Natur wären, könnten die zu untersuchenden Schwingungen dadurch verfälschen, daß sie die gesuchten Perioden durch ihre eigenen störend beeinflußten.

Dann ist natürlich eine Hauptbedingung des Erfolges die Benutzung eines tadellosen Uhrwerkes mit kontinuierlichem Gange. Ich benutzte ein ausgezeichnetes Uhrwerk aus den Cambridger Werkstätten, das zum Betriebe astronomischer Fernrohre bestimmt war.

§ 5. Kompensationsmethode.

In der Gleichung (4) erhielten wir

$$A_{max} = \frac{2\,\Omega \cos\varphi}{k\,K_1} \int a^2\,dm\,,$$

ein Ausdruck, der uns der vollen Lösung der Aufgabe wohl näher bringt, doch noch nicht völlig befriedigt. Die Definition der Dämpfungskonstante k ist nämlich durch die Gleichung

$$k = \frac{4 \log \vartheta}{T}$$

einwertig definiert, jedoch gehörte ein eigenes Studium dazu, den zu gebrauchenden Wert von $\log \vartheta$ festzustellen.

Diesem Mangel können wir durch ein Verfahren, das wir Kompensation nennen wollen, zweckentsprechend vorbeugen.

Wir können unseren schwingenden Balken auch anderen periodischen Impulsen aussetzen als den durch die Erddrehung bewirkten. Besonders eignen sich hierzu magnetische Kräfte. Auf unseren schwingenden Balken, um die Mitte desselben wollen wir einen oder zwei kleine Magnete so befestigen, daß ihre Achsen lotrecht und der Südpol nach unten gerichtet seien.

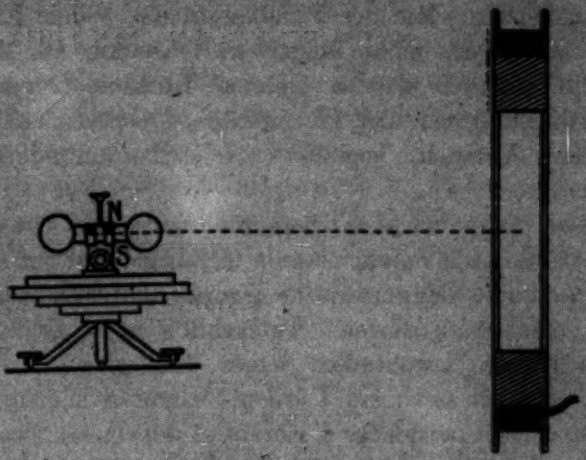


Fig. 4.

Durch einfache Superposition der zwei Wirkungen (Erddrehung, magnetische Horizontalkraft) erhalten wir dann die Amplitude

$$\mathfrak{A} = \frac{4\pi}{T}\,\Omega\cos\varphi\int a^2\,dm - h\cdot M$$

und, wenn Isochronismus $T_0' = T$ und zugleich auch Ruhe d. i. $\mathfrak{A} = 0$ wird:

$$\Omega\cos\varphi\,\frac{4\pi}{T}\int a^2\,dm = H\cdot M. \tag{6}$$

H bedeutet die im Beobachtungsraume durch Zusatz einer horizontalen Kraft Δh erzielte Gesamtkraft, nämlich $H = h + \Delta h$ und M das magnetische Moment der Magnete. Diese magnetische Zusatzkraft wird am zweckmäßigsten durch elektromagnetische Spulen wie in Fig. 4 erregt. So löst Formel (6) vollständig das von uns gestellte Problem; somit ist

$$\Omega\cos\varphi = \frac{T}{4\pi}\,\frac{1}{\int a^2\,dm}\,H\cdot M,$$

also das Gesuchte ausgedrückt durch gut meßbare Größen.

§ 6. Schlußbemerkungen.

Der Fachgenosse, der sich die Mühe gab, das hier Vorgetragene durchzulesen, und vielleicht auch einiges Interesse daran fand, möge mir manches entschuldigen, so besonders, warum ich meine Beobachtungen nicht mit mehr, wenn auch nur vorläufigen Daten illustriert habe. Die Art und Weise der Entstehung dieser Schrift kann dafür Aufklärung geben. Seit vier Monaten ans Bett gefesselt, konnte ich keine neuen Versuche ausführen. Mit der Publikation des bisher Erreichten konnte ich jedoch nicht länger warten. Am 10. Mai 1917 führte ich nämlich der in meinem Hörsaale versammelten Ung. Mathematischen und Physikalischen Gesellschaft den beschriebenen Versuch, begleitet von kurzen mündlichen Erklärungen, vor.

Einige Tage nachher besuchte mich Hr. Desiderius Korda, Dozent am Polytechnikum in Zürich, und bat mich, mit dem Versuch die Schweizerische Geophysikalische Gesellschaft bekannt machen zu dürfen. Tatsächlich zeigte er dann auch heranwachsende Amplituden seines Balkens.[1]) Hr. Dozent Korda tat aber noch ein Übriges. Unter dem Titel: „Relations entre les expériences d'Eötvös et de Foucault concernant la rotation de la Terre“[2]) veröffentlichte er Betrachtungen, deren Ziel und Zweck ich nicht recht verstehe. Es steht mir aber ferne, mich zugleich mit meiner Publikation in eine Polemik einzulassen.

Eines kann ich aber zum Schlusse doch nicht unterlassen; ich will meinem lieben Kollegen Hrn. Prof. I. Fröhlich meinen wärmsten Dank aussprechen für die Hilfe, die er mir, dem kranken Manne, besonders in der Zusammenstellung der komplizierteren Formeln des § 3 angedeihen ließ. Und nicht nur der älteren, auch der jüngeren Freunde sei hier dankend Erwähnung getan, so vor allem des Hrn. Eugen Fekete, der bei der Zeichnung, der Herstellung der Figuren und dieser Abhandlung im ganzen mir sehr große Hilfe leistete.

Budapest, 31. März 1919.

1) D. Korda, Extrait des Archives des Sciences Physiques et Naturelles. Genève, Novembre t. XLIV. p. 369—370. 1917.

2) Extrait des Communication de la Société Suisse de Physique, Decembre 1918. p. 338—340.

(Eingegangen 7. April 1919.)

3. *Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen;* *von Hans Riegger.*

Die Abweichungen von der Clausius-Mossottischen Formel, welche eine Reihe von Dielektrika bei Temperaturänderungen aufweisen, waren Ursache zur Aufstellung neuerer Theorien über dielektrische Körper.

Unter der Voraussetzung, daß im Innern der Moleküle außer Verschiebungselektronen auch fertige elektrische Dipole vorhanden sind, vermag Hr. Debye[1]) eine Abnahme des charakteristischen Ausdrucks $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{\varrho}$ mit steigender Temperatur zu erklären.

Durch Annahme von Elektronen, welche unsymmetrisch an ihre Ruhelage gebunden sind, suchen Hr. Boguslawski[2]) und Czukor[3]) der Erfahrung gerecht zu werden.

Um weiteres empirisches Material zu schaffen, habe ich in Danzig im Frühjahr 1914 auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. Krüger eine ursprünglich umfangreicher gedachte Experimentaluntersuchung begonnen. Aus äußeren Gründen mußte dieselbe aber schon bald abgebrochen werden. Ich möchte im folgenden die bisherigen Resultate mitteilen, da eine Fortsetzung meinerseits nicht in Aussicht steht. Inzwischen ist eine Arbeit von Hrn. Jona[4]) über denselben Gegenstand erschienen. Er mißt bei höherer Temperatur im allgemeinen bei anderen Gasen und relativ kleinerem Temperaturunterschied. Sein Resultat für Luft ist dasselbe wie hier, für Kohlensäure etwas verschieden.

Zunächst wurden nur gasförmige Dielektrika untersucht

1) P. Debye, Phys. Zeitschr. 13. p. 97. 1912.
2) S. Boguslawski, Phys. Zeitschr. 15. p. 283. 1914.
3) K. Czukor, Verh. d. D. Phys. Ges. 17. p. 73. 1916.
4) M. Jona, Phys. Zeitschr. 20. p. 14. 1919.

und zwar begann ich mit solchen, welche die Erreichung sehr tiefer Temperaturen zuließen.

Tabelle 1.

Luft, $t = -185{,}5°$.

Druck	$\varepsilon - 1$	$\varepsilon - 1$ red. auf 760 mm	Mittelwert	$\varepsilon - 1$ $t = 17{,}5°$ u. 760 mm
200	0,000502	0,001935	0,001902	0,00055
400	0,001002	0,001915	ber. 0,001925	
			aus	
600	0,001472	0,001870	$\varrho_{-185{,}5} = \varrho_{17{,}5} \cdot 3{,}468$	
760	0,001887	0,001887		

Tabelle 2.

Wasserstoff, $t = -191°$.

Druck	$\varepsilon - 1$	$\varepsilon - 1$ red. auf 760 mm	Mittelwert	$\varepsilon - 1$ $t = 16{,}5°$ u. 760 mm
400	0,000483	0,000932	0,000928	0,000253
600	0,000780	0,000926	ber. 0,000900	
			aus	
760	0,000928	0,000928	$\varrho_{-191} = \varrho_{16{,}5} \cdot 3{,}551$	

Tabelle 3.

Methan, $t = -154°$.

Druck	$\varepsilon - 1$	$\varepsilon - 1$ red. auf 760 mm	Mittelwert	$\varepsilon - 1$ $t = 16°$ u. 760 mm
400	0,00114	0,00217	0,00216	0,00884
600	0,00172	0,00218	ber. 0,00218	
			aus	
760	0,00212	0,00212	$\varrho_{-154} = \varrho_{16{,}5} \cdot 2{,}467$	

Tabelle 4.

Kohlensäure, $t = -78°$.

Druck	$\varepsilon - 1$	$\varepsilon - 1$ red. auf 760 mm	Mittelwert	$\varepsilon - 1$ $t = 18{,}5°$ u. 760 mm
400	0,000727	0,001387	0,001392	0,00094
600	0,00109	0,00138	ber. 0,001386	
			aus	
760	0,00141	0,00141	$\varrho_{-78} = \varrho_{18{,}5} \cdot 1{,}473$	

Tabelle 5.

Kohlenoxyd, $t = -189°$.

Druck	$\varepsilon - 1$	$\varepsilon - 1$ red. auf 760 mm	Mittelwert	$\varepsilon - 1$ $t = 17°$ u. 760 mm
400	0,001384	0,00263	0,002633	0,000645
600	0,002086	0,00264	ber. 0,002243	
760	0,00263	0,00263	aus $\varrho_{-189} = \varrho_{17,0} \cdot 3{,}474$	

Die Meßmethode.

Die Messungen wurden mit Hilfe des Mandelstamschen Dynamometers[1]) durchgeführt. Diese Methode hatte sich nach den Erfahrungen von Hrn. H. Rohmann[2]) für den vorliegen-Zweck bereits bewährt.

Die Schwingungskreise I und II (Fig. 1) wirken auf die beiden gekreuzten Spulen des Dynamometers *D*. Kreis I wurde durch Löschfunken angeregt und induzierte in sehr loser Kopplung auf Kreis II. Das Drehmoment, welches auf den Kurzschlußring *K* des Dynamometers ausgeübt wird, erleidet dann beim Durchgang der Frequenz durch die Resonanzstelle einen Vorzeichenwechsel. Die Änderung des Drehmoments mit der Frequenz ist dabei außerordentlich rasch und um so schneller, je schwächer gedämpft die beiden Schwinger sind. Ihr Dekrement wurde daher sehr klein gemacht und betrug ungefähr $\delta = 0{,}005$.

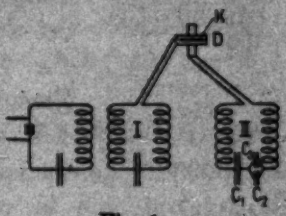


Fig. 1.

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten geschah nun in der Weise, daß die beiden Kreise mit Hilfe des Dynamometers genau aufeinander abgestimmt wurden, wenn der Meßkondensator in extrem hohem Vakuum sich befand. Nach Einlassen des Gases und der damit verbundenen Änderung der Kapazität c_1 wurde, wieder mit Hilfe des Dynamometers, die Frequenzänderung in genau meßbarer Weise kompensiert, woraus sich die Dielektrizitätskonstante berechnen läßt.

1) L. Mandelstam u. N. Papalexi, Ann. d. Phys. **33**. p. 490. 1910.
2) H. Rohmann, Ann. d. Phys. **34**. p. 979. 1911.

Der Meßkondensator c_1 bestand aus einem Satz etwa $4\,^1/_2$ cm breiter Messingplatten (Fig. 2). Als Isolatoren dienten Quarzscheiben. Der ganze Kondensator befand sich in einem länglichen Glasgefäß, das in einer großen Dewarflasche bequem Platz fand. Das Zuleitungsrohr für die Gase diente auch zur Zuführung des Thermoelementes, während die Zuleitungsdrähte für den Kondensator ins Glas eingeschmolzen waren. Die Kapazität von c_1 war ca. 500 cm.

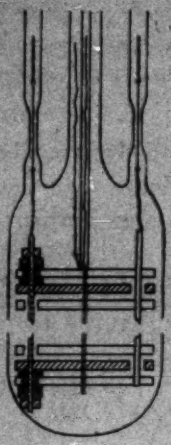


Fig. 2.

Zur Kompensation der Frequenzänderungen wurde folgender Weg eingeschlagen. In Serie mit dem Meßkondensator, aber zueinander parallel waren die Drehkondensatoren c_2 und c_3 (Fig. 1) eingeschaltet. Es war ungefähr $c_2 = 6500$ cm, $c_3 = 300$ cm. Zur Kompensation wurde dann der kleine Kondensator c_3 benutzt. Für Luft von 760 mm Druck bei Zimmertemperatur gegen Vakuum betrug die Verschiebung etwa 30 Skalenteile. Die Einstellung war auf $\pm 0{,}1$ Skalenteil möglich, d. h. es konnten noch Änderungen von $\varepsilon - 1 = 0{,}000002$ konstatiert werden. Die tatsächlich erreichte Genauigkeit, die ja noch von anderen Umständen abhängt, war allerdings kleiner. Ich schätze sie auf ± 2 Proz.

Hat man die verschiedenen Kapazitäten in demselben Maß geeicht, so ließe sich die Dielektrizitätskonstante daraus berechnen. Man muß allerdings dabei die Selbstinduktionen der Zuleitungen zu c_2 und c_3 berücksichtigen. Auch wenn dieselben sehr klein gewählt, bleibt der Absolutwert der nur aus den Kapazitäten berechneten Dielektrizitätskonstanten noch einige Prozent gegen bekannte Werte verschieden. Ich beschränke mich daher auf relative Messungen, wobei als Vergleichsgas Luft diente und für diese $\varepsilon - 1 = 0{,}00059$ bei 0° und 760 mm gesetzt wurde.

Das Thermoelement, das zur Temperaturmessung diente, war beinah zur Berührung mit der obersten Kondensatorplatte gebracht und war mittels einer Reihe von Fixpunkten geeicht. Immerhin aber dürfte die Temperaturbestimmung von den einzelnen Fehlerquellen die relativ größte sein.

Die Resultate der Messungen.

Untersucht wurden die Gase Luft, Wasserstoff, Methan, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die Resultate sind in den Tab. 1—5 dargestellt. Darin gibt die dritte Spalte die nach der Formel $\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_2 - 1} = \frac{\varrho_1}{\varrho_2}$ nach der van der Waalsschen Gleichung auf 760 mm Druck reduzierten Werte der zweiten Spalte wieder. Der berechnete Wert der vierten Spalte wurde nur mit Berücksichtigung der Dichteänderung aus dem Wert bei Zimmertemperatur erhalten. Der letztere, in der fünften Spalte dargestellte Wert ist ein Mittelwert aus bei verschiedenen Drucken gemachten Beobachtungen.

Die Dichte für Luft und Wasserstoff wurde Landolt-Börnstein entnommen, diejenige für die drei anderen Gase nach eigenen Versuchen ermittelt.[1]) Bei den vier Gasen Luft, Wasserstoff, Methan und Kohlensäure stimmt der empirische Wert mit dem berechneten innerhalb der Versuchsfehler überein. Für diese Gase ist demnach die Existenz eines Dipols nicht nachgewiesen. Eine größere Abweichung ist nur bei Kohlenoxyd vorhanden.

Benutzt man für das Dipolmoment die Rechnungsweise von Debye, welcher schreibt:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho} = b + \frac{a}{T}, \tag{1}$$

wo b nur von den Verschiebungselektronen herrührt und a mit dem Dipolmoment $\mathfrak{m}$ zusammenhängt und zwar so, daß:

$$\mathfrak{m} = \frac{3}{\sqrt{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot a}{N}}, \tag{2}$$

wo k die Boltzmannsche Konstante und N die Zahl der Dipole pro ccm ist, so würde unser Resultat unter Berücksichtigung eines Fehlers von 2 Proz. sagen: es ist für

Luft	$\mathfrak{m} < 2{,}6 \cdot 10^{-20}$
Wasserstoff	$\mathfrak{m} < 4{,}3 \cdot 10^{-20}$
Kohlensäure	$\mathfrak{m} < 1{,}32 \cdot 10^{-19}$
Methan	$\mathfrak{m} < 4{,}8 \cdot 10^{-20}$
Kohlenoxyd	$\mathfrak{m} = 1{,}28\,(\pm 0{,}07) \cdot 10^{-19}$

1) Es geschah dies im phys.-chem. Laboratorium von Siemens & Halske. Für Überlassung der dazu nötigen Mittel spreche ich Hrn. Prof. Gerdien meinen besten Dank aus.

Für Kohlensäure fand Hr. Jona[1]) ein Dipolmoment mindestens von der Größe $m = 1{,}55 \cdot 10^{-19}$. In diesem Falle hätte ich bei $-73°$ statt $\varepsilon - 1 = 0{,}00139$ den Wert $\varepsilon - 1 = 0{,}001435$ finden müssen. Nach den Erfahrungen bei der Dichtebestimmung kann der Wert für Kohlenoxyd durch Doppelmolekülbildung nicht beeinflußt worden sein. Ob indes Adsorption an den Kondensatorplatten stattfand, wurde nicht mehr untersucht. Man könnte für Kohlenoxyd, wenn man folgende Überlegung, die sich übrigens bei der Dipolbestimmung von Gasen mit sehr großem Moment befriedigend anwenden läßt, macht, erwarten, daß sein Moment $= 0$ ist.

Nach der Formel (1) kann man die Größe a und damit auch das Dipolmoment finden, ohne die Temperaturabhängigkeit zu untersuchen, wenn man ε nur bei einer Temperatur bestimmt, aber die Größe b kennt. Für b setzt man einfach den Wert, der sich aus dem Brechungsexponenten berechnet. Es ist dies wohl richtiger, als wenn man dafür den Wert nimmt, den man rein additiv aus den Dielektrizitätskonstanten der Atome erhält. Dieser additive Wert und derjenige aus dem Brechungsexponenten für unendlich lange Wellen berechnete stimmen in vielen Fällen miteinander überein, allgemein ist jedoch der letztere (im Mittel ca. 8 Proz.) kleiner als der erstere.

Wenn beide gleichgroß sind und außerdem gleich dem empirischen Wert von $\varepsilon - 1$, erwartet man, daß Dipole nicht vorhanden sind. Diese Erwartung bei Kohlenoxyd trifft nach dem Ergebnis der Messung nicht zu.

Auch für Kohlensäure und Methan sind die empirischen Werte andere, als man sie nach dem Vorangehenden erwarten würde. Unter Benutzung des bekannten Wertes für den Brechungsexponenten erhält man für

Kohlensäure	$m = 1{,}68 \cdot 10^{-19}$
Methan	$m = 1{,}24 \cdot 10^{-19}$

und für $\varepsilon - 1$ bei

Kohlensäure	0,00144 (statt 0,00139)	bei $-73°$
Methan	0,00235 (statt 0,00215)	bei $-154°$

1) M. Jona, Phys. Zeitschr. 20. p. 14. 1919.

Allgemeine Bemerkungen zur Dipolhypothese.

Die Formel

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \varrho\left(b + \frac{a}{T}\right)$$

ergibt, wenn die rechte Seite gleich 1 wird, bekanntlich ein unendliches ε und bei weiterer Zunahme negative Werte von ε. Dieser Zustand ist noch bei keinem Dielektrikum beobachtet worden. Wenn man indes nach der Dipoltheorie m als Konstante betrachtet und von a nach Debye abhängig sein läßt, muß dieser Zustand realisierbar erscheinen. Eine Realisierbarkeit wäre wohl am ehesten bei Gasen mit sehr großem Dipolmoment und hohen Drucken denkbar. Daß Gase noch bei Drucken bis zu 400 Atmosphären bei konstanter Temperatur genau nach der Clausius-Mossottischen Formel gehen, zeigen die Untersuchungen von Occhialini und Bodareu.[1]) Bei Methylchlorid würde man schon bei wesentlich niederen Drucken den merkwürdigen Zustand erreichen.

Wenn derselbe nicht realisiert werden kann, müssen Abweichungen von der Clausius-Mossottischen Formel auch in der Form von Debye auftreten. Es ist dies der Fall, sobald a und damit das Dipolmoment keine Konstante mehr ist. Ohne daß am Moment des Einzelmoleküls etwas verändert wird, kommt dies vor, sobald Doppelmolekülbildung oder allgemeiner Komplexbildung auftritt. Ein solcher quasi starrer Komplex kann ein Gesamtmoment haben, das je nach der Orientierung der einzelnen Moleküle in demselben von 0 bis zur Summe der Einzelmomente schwankt. Die Komplexbildung selber ist im allgemeinen von der Temperatur abhängig und damit wäre auch das mittlere Moment des Einzelkomplexes eine Temperaturfunktion.

Diese Überlegungen gewinnen Bedeutung für die Betrachtung von vielen Flüssigkeiten und anderer Dielektrika. Die Umrechnung nach der Formel von Debye mit dem konstanten, bei gasförmigem Zustand gefundenen Dipolmoment würde bei ihnen zu negativem ε führen. Durch eine Komplex-

1) Occhialini u. Bodareu, Ann. d. Phys. 42. p. 67. 1913 u. a.

bildung im obigen Sinn würde das Verhalten dieser Flüssigkeiten erklärt werden. Je nach der Temperaturfunktion für die Komplexbildung und damit auch für das mittlere Moment eines Komplexes würden auch solche Dielektrika in den Bereich der Erklärungsmöglichkeit fallen, bei denen der charakteristische Ausdruck mit steigender Temperatur zunimmt.

Danzig-Langfuhr, Phys. Institut d. Techn. Hochschule.

(Eingegangen 9. Mai 1919.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1[illegible]

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen

und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D.R.P.

System Gaede, D.R.P. angemeldet

Hochvakuum-Apparate zur Demonstration und zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Neukonstruktionen nach Angabe.

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D.R.P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D.R.P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D.R.P.

Alle Arten von Luftpumpen:

Trockene rotierende Luftpumpen,

Trockene Schieber-Luftpumpen,

Quecksilberluftpumpen aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4–1000 m/m Funkenlänge

Eingetragene Fabrik-Marke

Induktoren mit Demonstrationsschaltung.

Alle Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!